

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101869

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

FI

C 0 8 L 23/22
21/00
51/06

C 0 8 L 23/22
21/00
51/06

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平8-262788 ✓
(22) 出願日 平成8年(1996)10月3日

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 青山 泰三
兵庫県高砂市西畑四丁目13-10
(72) 発明者 木村 勝彦
兵庫県明石市東藤江二丁目1-72
(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた透明性、耐候性、熱安定性を維持し、優れた耐衝撃性を呈する熱可塑性樹脂組成物を提供する事。

【解決手段】 イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡合った複合ゴム及びこれにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体の1種以上と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物、並びに分子末端及び／又は分子鎖中に反応性官能基を有するイソブチレン系重合体及び必要に応じて架橋剤及び／又はグラフト交叉剤からなるイソブチレン系重合体セグメントと、アクリル酸エステル及び／又は芳香族アルケニル化合物を重合させた重合体及び必要に応じて架橋剤及び／又はグラフト交叉剤からなるビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡合った複合ゴム並びにこれにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体の1種以上と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムおよび該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 複合ゴムがイソブチレン系重合体セグメント1～99重量%とビニル系重合体セグメント99～1重量%とからなるものである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 複合ゴムがイソブチレン系重合体セグメント10～90重量%とビニル系重合体セグメント90～10重量%とからなるものである請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 イソブチレン系重合体セグメントがイソブチレン系重合体である請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 イソブチレン系重合体セグメントがイソブチレン系重合体と、架橋剤および／またはグラフト交叉剤とからなるものである請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 イソブチレン系重合体がその50重量%以上がイソブチレンに由来する単位からなり、分子末端および／または分子鎖中に反応性官能基を有するものである請求項4または5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 イソブチレン系重合体がハロゲン含有基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびケイ素含有基の少なくとも1種の反応性官能基を分子末端および／または分子鎖中に有するものである請求項4または5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】 イソブチレン系重合体が分子末端および／または分子鎖中にジエン系単量体に由来する反応性官能基を有するものである請求項4または5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 イソブチレン系重合体が分子末端および／または分子鎖中に反応性官能基としてアリル基またはケイ素含有基を有するものである請求項4または5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 ビニル系重合体セグメントがビニル系モノマーを重合させてなる重合体である請求項1、2、3、4または5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】 ビニル系重合体セグメントがビニル系モノマーを重合させてなる重合体と、架橋剤および／またはグラフト交叉剤とからなるものである請求項1、2、3、4または5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】 ビニル系モノマーがアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物およびシアン化ビニル化合物の少なくとも1種である請求

項10または11記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項13】 ビニル系モノマーがアクリル酸エステルおよび芳香族アルケニル化合物の少なくとも1種である請求項10または11記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項14】 複合ゴムが平均粒子径0.05～10μmを有するものである請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項15】 複合ゴムのゲル含量が20重量%以上である請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項16】 ビニル系単量体がアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物およびシアン化ビニル化合物の少なくとも1種である請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項17】 グラフト共重合体が複合ゴム30～95重量%とビニル系単量体70～5重量%とのグラフト共重合体である請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項18】 熱可塑性樹脂がポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルケトンおよびポリアリレート of the 少なくとも1種である請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項19】 熱可塑性樹脂がポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンおよび環状ポリオレフィンの少なくとも1種である請求項1、2または3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項20】 分子末端および／または分子鎖中に反応性官能基を有するイソブチレン系重合体であるイソブチレン系重合体セグメントと、アクリル酸エステルおよび／または芳香族アルケニル化合物を重合させてなる重合体であるビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムならびに該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項21】 分子末端および／または分子鎖中に反応性官能基を有するイソブチレン系重合体と架橋剤および／またはグラフト交叉剤とからなるイソブチレン系重合体セグメントと、アクリル酸エステルおよび／または芳香族アルケニル化合物を重合させてなる重合体と架橋剤および／またはグラフト交叉剤とからなるビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムならびに該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項22】 熱可塑性樹脂がポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、ポリカーボネートおよびポリエステル少なくとも1種である請求項20または21記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項23】 熱可塑性樹脂がポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンおよび環状ポリオレフィンの少なくとも1種であり、該熱可塑性樹脂の屈折率と、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種の屈折率とが実質的に等しい請求項20または21記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、たとえばすぐれた透明性、耐候性、熱安定性などを維持しながら、同時にすぐれた耐衝撃性を呈し、たとえばシート、フィルムなどの成形品の製造に好適に使用しうる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂に耐衝撃性を付与するため、従来、耐衝撃性改良剤が用いられている。かかる耐衝撃性改良剤としては、たとえばガラス転移温度（以下、 T_g という）が低いポリブタジエン系ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体がよく知られている。しかしながら、かかるグラフト共重合体は、不飽和結合を有するため、熱的に不安定であり、かかるグラフト共重合体を用いたばあいであっても、熱安定性および耐候性にすぐれた熱可塑性樹脂はえられていない。

【0003】また、アクリル系ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体も耐衝撃性改良剤として知られている。かかるグラフト共重合体は、熱安定性および耐候性の改良効果にはすぐれているものの、比較的 T_g が高いため、耐衝撃性の改良効果はそれほど顕著ではない。また、グラフト共重合体の原料として用いられたアクリル系ゴムが低屈折率であることから、かかるグラフト共重合体が添加された熱可塑性樹脂の透明性が損なわれるという欠点がある。

【0004】 T_g が比較的低く、熱安定性および耐候性の改良効果にすぐれた耐衝撃性改良剤としては、ポリオルガノシロキサン（シリコン系ゴム）にビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体が特開昭60-252613号公報および特開平2-8209号公報に開示されている。しかしながら、かかるグラフト共重合体は、耐衝撃性の改良効果のある程度は発現するものの、未だ不十分であり、より高い改良効果が求められている。また、かかるグラフト共重合体が添加された熱可塑性樹脂は、表面光沢に劣るという欠点を有する。さらに、ポリオルガノシロキサンが低屈折率であることから、

該熱可塑性樹脂は透明性が損なわれるという欠点を有する。

【0005】そこで、熱可塑性樹脂の表面光沢を低下させることがなく、熱安定性および耐候性の改良効果にもすぐれた耐衝撃性改良剤として、ポリオルガノシロキサン（シリコン系ゴム）成分とポリアルキル（メタ）アクリレート（アクリル系ゴム）成分とからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体の特開昭64-6012号公報および特開平4-100812号公報に開示されている。しかしながら、ポリオルガノシロキサンが低屈折率であることから、このようなシリコン系ゴム成分を含む耐衝撃性改良剤が添加された熱可塑性樹脂は、同様に透明性が損なわれるといった欠点を有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、熱可塑性樹脂が本来有する、たとえばすぐれた耐候性、熱安定性、透明性などが実質的に低下することなく、耐衝撃性がいちじるしく改良された熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、①イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムおよび該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物、

②分子末端および／または分子鎖中に反応性官能基を有するイソブチレン系重合体であるイソブチレン系重合体セグメントと、アクリル酸エステルおよび／または芳香族アルケニル化合物を重合させてなる重合体であるビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムならびに該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物、ならびに

③分子末端および／または分子鎖中に反応性官能基を有するイソブチレン系重合体と架橋剤および／またはグラフト交叉剤とからなるイソブチレン系重合体セグメントと、アクリル酸エステルおよび／または芳香族アルケニル化合物を重合させてなる重合体と架橋剤および／またはグラフト交叉剤とからなるビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムならびに該複合ゴムにビニル系重合体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、

前記したように、イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムおよび該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてなるグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなるものである。

【0009】本発明において、イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムが用いられていることに大きな特徴の1つがある。

【0010】前記イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとを単純に混合しただけでは、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が効果的に向上しない。

【0011】これに対して、本発明に用いられる複合ゴムは、前記したような特定の構造を有するものであることに基づき、その理由は定かではないが、おそらくたとえば押出成形、射出成形などの溶融加工時に前記両重合体セグメントが分離し、透明性、耐衝撃性をはじめとする各物性が低下するのを防ぐことから、熱可塑性樹脂の効果的な耐衝撃性改良剤として作用するものと考えられ

る。

【0012】なお、本明細書において、イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造とは、両セグメントが化学的に結合しているか、または物理的に絡み合った網目構造を形成していることにより、分離できない構造が形成されていることを意味している。なお、前記複合ゴムのゲル含量は、20～100重量%、好ましくは40～100重量%、さらに好ましくは70～100重量%である。

【0013】前記複合ゴムを構成するイソブチレン系重合体セグメントは、たとえばイソブチレン系重合体などである。

【0014】イソブチレン系重合体は、その50重量%以上がイソブチレンに由来する単位からなる重合体であり、分子末端および/または分子鎖中に反応性官能基を有するものであることが好ましい。なお、かかるイソブチレン系重合体を構成するイソブチレンに由来する単位以外の単位としては、イソブチレン系重合体を製造する際に用いられる重合開始剤に由来する単位、必要に応じて用いられるカチオン重合性単量体に由来する単位、その分子末端および/または分子鎖中に導入された反応性官能基に由来する単位などがあげられる。

【0015】イソブチレン系重合体の分子鎖中に存在する反応性官能基としては、たとえば一般式(Ⅰ)：

【0016】

【化1】

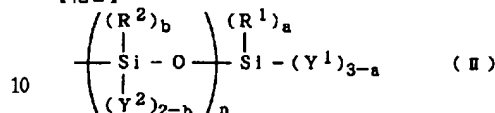


【0017】(式中、Rは直接結合または炭素数1～20の2価の炭化水素基、Xはハロゲン原子、ビニル基、

アリル基、イソプロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、カルボキシ基、酸無水物基、水酸基、メルカプト基または一般式(Ⅱ)：

【0018】

【化2】



【0019】(式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して炭素数1～20の1価の炭化水素基またはトリオルガノシロキシ基、Y¹およびY²はそれぞれ独立して水酸基または加水分解性基、aは0、1、2または3、bは0、1または2、nは0または1～18の整数を示す(ただし、R¹、R²、Y¹およびY²がそれぞれ2個以上存在するばあい、同一であっても異なってもよい))で表わされるケイ素含有基を示す(ただし、XはRを介せずにイソブチレン系重合体の分子鎖末端に直接結合してもよい))で表わされる基などがあげられる。

【0020】なお、前記一般式(Ⅰ)中のXを示すハロゲン原子としては、たとえば塩素原子、臭素原子などがあげられる。また一般式(Ⅱ)中のY¹およびY²を示す加水分解性基としては、たとえば水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニオキシ基などがあげられ、これらのなかでは、加水分解性が穏やかであり、取扱いやすいという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0021】前記一般式(Ⅰ)で表わされる反応性官能基を分子末端に有するイソブチレン系重合体の代表例としては、たとえば日石ポリブテンHV-3000(日本石油化学(株)製)、ニッサンポリブテン200N(日本油脂(株)製)、出光ポリブテン300R(出光石油化学(株)製)などの一般名が「ポリブテン」である平均分子量が300～5000程度の低分子量ポリイソブチレン系オイル；テトラックス(日本石油化学(株)製)などの粘度平均分子量が30000～60000の高分子量ポリイソブチレン；特公平7-53768号公報に開示されたアリル基末端ポリイソブチレン；特公平4-69659号公報に開示されたケイ素含有基末端ポリイソブチレンなどがあげられる。

【0022】イソブチレン系重合体の分子鎖中に存在する反応性官能基としては、たとえばジエン系単量体に由来する不飽和二重結合を有する基などがあげられる。なお、かかるジエン系単量体の代表例としては、たとえばイソプレンなどがあげられる。

【0023】前記不飽和二重結合を有する基を分子鎖中

に有するイソブチレン系重合体の代表例としては、たとえばJSRブチル268(日本合成ゴム(株)製)、KALAR5263、KALENE800(以上、HARDMAN INCORPORATED製)などの一般名が「ブチルゴム」であるイソブチレン系単量体由来する単位とイソブチレン系単量体由来する単位とからなる共重合体などがあげられる。

【0024】本発明に用いられるイソブチレン系重合体としては、その分子末端および/または分子鎖中に、ハロゲン含有基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基およびケイ素含有基の少なくとも1種の反応性官能基を有するものが、一般的で取扱いやすいという点から好ましく、またジエン系単量体由来する反応性官能基を有するものが、汎用性があり、低コストであるという点から好ましく、また反応性官能基としてアリル基またはケイ素含有基を有するものが、耐衝撃性、透明性などの向上の点から好ましい。さらに架橋構造のコントロールが容易であるという点から、これらのイソブチレン系重合体のなかでも、分子末端に反応性官能基としてアリル基を有するアリル基末端ポリイソブチレンおよび分子末端に反応性官能基としてケイ素含有基を有するケイ素含有基末端ポリイソブチレンがとくに好ましい。

【0025】本発明に用いられるイソブチレン系重合体セグメントは、前記したように、たとえばイソブチレン系重合体であることが好ましいが、かかるイソブチレン系重合体セグメントは、該イソブチレン系重合体と、イソブチレン系重合体用架橋剤(以下、架橋剤(A)という)および/またはイソブチレン系重合体用グラフト交叉剤(以下、グラフト交叉剤(A)という)とからなるものであってもよい。

【0026】前記架橋剤(A)はイソブチレン系重合体セグメントを架橋させる作用を呈するものであり、またグラフト交叉剤(A)は、イソブチレン系重合体セグメントと、ビニル系重合体セグメントおよび/またはビニル系単量体とを交叉結合させる作用を呈するものである。ただし、本発明においては、該架橋剤(A)が、イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントおよび/またはビニル系単量体とを交叉結合させる作用を呈するばあいもあり、また該グラフト交叉剤(A)が、イソブチレン系重合体セグメントを架橋させる作用を呈するばあいもある。

【0027】なお、イソブチレン系重合体が有する反応性官能基がたとえばビニル基などの不飽和二重結合を有する基であるばあいには、後述するビニル系重合体セグメントを構成するビニル系モノマー用架橋剤(以下、架橋剤(B)という)およびビニル系モノマー用グラフト交叉剤(以下、グラフト交叉剤(B)という)が架橋剤(A)およびグラフト交叉剤(A)としてそれぞれ作用するので、前記架橋剤(A)およびグラフト交叉剤

(A)は、必要に応じて使用すればよい。また逆に、これら架橋剤(A)およびグラフト交叉剤(A)が架橋剤(B)およびグラフト交叉剤(B)としてそれぞれ作用するばあいもある。

【0028】また、前記架橋剤(A)およびグラフト交叉剤(A)の種類にはとくに限定がなく、たとえばイソブチレン系重合体が有する反応性官能基の種類などに応じて適宜選択すればよい。

【0029】たとえば、イソブチレン系重合体が有する反応性官能基がケイ素含有基であるばあいには、架橋剤(A)として、たとえばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシランなどの三官能性シラン化合物；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどの四官能性シラン化合物などを用いることができ、グラフト交叉剤(A)として、たとえばβ-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、δ-メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリル官能性シラン化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシランなどのエチレン官能性シラン化合物；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどのメルカプト官能性シラン化合物などを用いることができる。

【0030】前記架橋剤(A)およびグラフト交叉剤(A)は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。またかかる架橋剤(A)および/またはグラフト交叉剤(A)の量は、これらを用いたことによる効果が十分に発現されるようにするためには、イソブチレン系重合体と、後述するビニル系重合体セグメントの構成成分としてビニル系モノマーを用いるばあいには、かかるビニル系モノマーとの合計量100部(重量部、以下同様)に対して好ましくは0.1部以上、さらに好ましくは0.5部以上であることが望ましい。また、えられる複合ゴムが十分な耐衝撃性改良効果を発現し、コストの上昇が抑制されるようにするためには、架橋剤(A)および/またはグラフト交叉剤(A)の量は、イソブチレン系重合体とビニル系モノマーとの合計量100部に対して30部以下、好ましくは25部以下であることが望ましい。

【0031】前記複合ゴムを構成するビニル系重合体セグメントは、たとえばビニル系モノマーを重合させてえられた重合体である。

【0032】前記ビニル系モノマーとしては、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、ビニル系重合体のガラス転移温度、屈折率などを調節しやすいという点から、アクリル酸エステルおよび芳香族アルケニル化合物が好ましく、なかでも*n*-ブチルアクリレートおよびスチレンがとくに好ましい。

【0033】本発明に用いられるビニル系重合体セグメントは、前記したように、たとえばビニル系モノマーを重合させてえられた重合体であることが好ましいが、かかるビニル系重合体セグメントは、該ビニル系モノマーを重合させてえられた重合体と、架橋剤(B)および/またはグラフト交叉剤(B)とからなるものであってもよい。

【0034】前記架橋剤(B)は、ビニル系重合体セグメントを架橋させる作用を呈するものであり、またグラフト交叉剤(B)は、ビニル系重合体セグメントと、イソブチレン系重合体セグメントおよび/またはビニル系単量体とを交叉結合させる作用を呈するものである。ただし、本発明においては、該架橋剤(B)が、ビニル系重合体セグメントとイソブチレン系重合体セグメントおよび/またはビニル系単量体とを交叉結合させる作用を呈するばかりであり、また該グラフト交叉剤(B)が、ビニル系重合体セグメントを架橋させる作用を呈するばかりでもある。

【0035】なお、これら架橋剤(B)およびグラフト交叉剤(B)は、前記したように、それぞれ前記架橋剤(A)およびグラフト交叉剤(A)で代用することも可能である。

【0036】前記架橋剤(B)としては、たとえばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。

【0037】前記グラフト交叉剤(B)としては、たと

えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどがあげられる。なお、アリルメタクリレートは、架橋剤(B)として使用することも可能である。

【0038】前記架橋剤(B)およびグラフト交叉剤(B)は、それぞれ単独または2種以上を混合して用いることができる。またかかる架橋剤(B)および/またはグラフト交叉剤(B)の量は、これらを用いたことによる効果が充分に発現されるようにするためには、イソブチレン系重合体とビニル系モノマーとの合計量100部に対して好ましくは0.1部以上、さらに好ましくは0.5部以上であることが望ましい。また、えられる複合ゴムが充分な耐衝撃性改良効果を発現し、コストの上昇が抑制されるようにするためには、架橋剤(B)および/またはグラフト交叉剤(B)の量は、イソブチレン系重合体とビニル系モノマーとの合計量100部に対して30部以下、好ましくは25部以下であることが望ましい。

【0039】なお、架橋剤(A)、グラフト交叉剤(A)、架橋剤(B)およびグラフト交叉剤(B)の少なくとも1種がイソブチレン系重合体とビニル系モノマーとの合計量100部に対して0.1~30部、好ましくは0.5~25部となるように調整することが望ましい。

【0040】本発明に用いられる複合ゴムの製造方法にはとくに限定がないが、プロセスが簡便で、微小粒子として合成することが可能であるという点から、マイクロサスペンション重合法を採用することが好ましい。たとえば、イソブチレン系重合体、ビニル系モノマーおよび通常のラジカル重合開始剤、ならびに必要な応じて架橋剤(A)および/またはグラフト交叉剤(A)、架橋剤(B)および/またはグラフト交叉剤(B)などの混合液を、たとえば乳化剤および必要に応じて高級アルコールなどの分散安定剤の存在下で、たとえばホモジナイザーなどを用い、水と剪断混合することによって乳化分散させ、重合を行なうことにより複合ゴムラテックスをうる方法などを採用することができる。なお、この際、たとえばイソブチレン系重合体としてケイ素含有基末端ポリイソブチレンを用いる場合には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、アルキル硫酸エステルなどの界面活性作用を呈する有機酸を用いて反応系を酸性にすることで、ケイ素含有基の縮合反応を促進させることができる。重合の進行とともに、イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとが、化学的に結合することによりおよび/または物理的に絡み合った網目構造を形成することにより、実質的に分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムがえられる。なお、イソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとは、前記したように、化学的に結合していてもよ

く、また物理的に絡み合った網目構造を形成していてもよく、両者が実質的に分離できない構造であればよい。

【0041】また、本発明において、複合ゴムのゲル含量は、トルエン中に室温で攪拌下8時間浸漬したのち、12000rpmで60分間遠心分離してえられたトルエンに不溶なゲルの量であり、かかるゲル含量は、20重量%以上、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。

【0042】かくしてえられる複合ゴム中のイソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとの割合は、とくに限定がなく、目的に応じて適宜調整すればよいが、耐衝撃性改良効果を十分に発現させるためには、イソブチレン系重合体セグメントが1重量%以上、好ましくは10重量%以上、すなわちビニル系重合体セグメントが99重量%以下、好ましくは90重量%以下となるように調整することが望ましい。また、混合する熱可塑性樹脂によって異なり、一概にはいえないが、屈折率を調節し、透明性を十分に発現させるためには、イソブチレン系重合体セグメントが99重量%以下、好ましくは90重量%以下、すなわちビニル系重合体セグメントが1重量%以上、好ましくは10重量%以上となるように調整することが望ましい。

【0043】前記複合ゴムの平均粒子径は、耐衝撃性改良効果および透明性を十分に発現させるためには、0.05~10 μ m、好ましくは0.05~5 μ mであることが望ましい。

【0044】また、微小粒子構造を形成させるという点を考慮しても、前記複合ゴムとしては、平均粒子径0.05~10 μ mを有するものがとくに好ましい。

【0045】さらに、本発明においては、前記複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてえられたグラフト共重合体を、前記複合ゴムと同様に、熱可塑性樹脂の効果的な耐衝撃性改良剤として用いることができる。

【0046】前記複合ゴムにグラフト重合させるビニル系単量体としては、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケン化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、汎用性があり、取扱いやすいという点から、メチルメタクリレートおよびスチレンが好ましい。

【0047】また、必要に応じて、複合ゴムにビニル系

単量体をグラフト重合させるときにも、前記架橋剤(B)および/またはグラフト交叉剤(B)を単独または2種以上混合して用いてもよい。これら架橋剤(B)およびグラフト交叉剤(B)の合計量は、ビニル系単量体100部に対して、0.01~20部であることが好ましい。

【0048】前記グラフト共重合体をうる際の複合ゴムとビニル系単量体との割合は、とくに限定がないが、耐衝撃性改良効果を十分に発現させるためには、該グラフト共重合体が複合ゴム30重量%以上、好ましくは40重量%以上と、ビニル系単量体70重量%以下、好ましくは60重量%以下とのグラフト共重合体であることが望ましい。また、熱可塑性樹脂とグラフト共重合体との分散性を向上させるためには、該グラフト共重合体が複合ゴム95重量%以下、好ましくは90重量%以下と、ビニル系単量体5重量%以上、好ましくは10重量%以上とのグラフト共重合体であることが望ましい。

【0049】前記グラフト共重合体の製造方法にはとくに限定がなく、たとえば前記ビニル系単量体を複合ゴムラテックスに加え、たとえばラジカル重合反応によって一段または多段で重合させてえられるグラフト共重合体ラテックスを、塩析、凝固させることにより分離、回収する方法などを採用することができる。なお、イソブチレン系重合体としてケイ素含有基末端ポリイソブチレンを用い、反応系を酸性としたばあいには、グラフト重合の前に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性水溶液を添加し、複合ゴムラテックスを中和することが好ましい。

【0050】かくしてえられるグラフト共重合体は、それ自身でも耐衝撃性の樹脂となりうるが、その他の熱可塑性樹脂と混合することにより、該熱可塑性樹脂にすぐれた耐衝撃性を付与することができ、とくに低温での耐衝撃性を付与することができる。また、必要であれば、該グラフト共重合体は、各種熱可塑性樹脂が本来有する透明性、耐候性などを実質的に低下させないことが可能であるため、前記したように、耐衝撃性改良剤としてきわめて有用である。さらに、イソブチレン系重合体セグメントに基づくガスバリア性の向上も期待することができる。

【0051】なお、前記グラフト共重合体の平均粒子径は、前記複合ゴムと同様に、耐衝撃性改良効果および透明性を十分に発現させるためには、0.05~10 μ m、好ましくは0.05~5 μ mであることが望ましい。

【0052】本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリカーボネートとポリエステルとの混合物、ポリアミド、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテ

ル、ポリスチレンとポリフェニレンエーテルとの混合物、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリアリレート、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステル少なくとも1種のビニル系単量体70~100重量%と該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体および/またはブタジエン、イソプレンなどのジエン系単量体30~0重量%とを重合させてえられる単独重合体または共重合体などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。本発明において、熱可塑性樹脂はこれらに限定されることがなく、種々の熱可塑性樹脂を広く用いることができる。

【0053】前記熱可塑性樹脂のなかでは、たとえば耐候性、熱安定性、耐衝撃性などのいずれかの物性にすぐれるという点から、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、ポリカーボネートおよびポリエステルが好ましい。さらに、たとえば透明性、耐候性、耐衝撃性などのいずれかの物性にすぐれるという点から、熱可塑性樹脂がポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレンおよび環状ポリオレフィンの少なくとも1種であることが好ましい。

【0054】本発明の熱可塑性樹脂組成物における前記複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種と熱可塑性樹脂との割合は、とくに限定がないが、十分な耐衝撃性をうるという点から、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種が1重量%以上、好ましくは3重量%以上、すなわち熱可塑性樹脂が99重量%以下、好ましくは97重量%以下となるように調整することが望ましい。また、熱可塑性樹脂本来の特徴を維持するという点から、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種が70重量%以下、好ましくは50重量%以下、すなわち熱可塑性樹脂が30重量%以上、好ましくは50重量%以上となるように調整することが望ましい。

【0055】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種と熱可塑性樹脂とからなるものであるが、さらに、該熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、たとえばトリフェニルホスファイトなどの安定剤；フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルなどの可塑剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス繊維、ロックウール、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などの添加剤を適宜配合することができる。

【0056】本発明の熱可塑性樹脂組成物をうる方法にはとくに限定がなく、たとえばバンバリーミキサー、ロールミル、二軸押出機などを用い、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種と熱可塑性樹脂、ならびに必要なに応じて前記添加剤を機械的に混合してペレットを製造する方法などを採用することができる。押出されたペレットは、幅広い温度範囲での成形が可能であり、かかる成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などを用いることができる。

【0057】かくしてえられる本発明の熱可塑性樹脂組成物のなかでも、耐衝撃性、透明性などにすぐれるという点から、分子末端および/または分子鎖中に反応性官能基を有するイソブチレン系重合体であるイソブチレン系重合体セグメントと、アクリル酸エステルおよび/または芳香族アルケニル化合物を重合させてえられた重合体であるビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムならびに該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてえられたグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物、および分子末端および/または分子鎖中に反応性官能基を有するイソブチレン系重合体と架橋剤および/またはグラフト交叉剤とからなるイソブチレン系重合体セグメントと、アクリル酸エステルおよび/または芳香族アルケニル化合物を重合させてえられた重合体と架橋剤および/またはグラフト交叉剤とからなるビニル系重合体セグメントとが分離できないように相互に絡み合った構造を有する複合ゴムならびに該複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合させてえられたグラフト共重合体の少なくとも1種と、熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物が好ましい。

【0058】なお、このばあい、たとえば透明性、耐候性、耐衝撃性などの物性の向上という点を考慮すると、前記熱可塑性樹脂がポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、ポリカーボネートおよびポリエステルの少なくとも1種であることが好ましい。

【0059】また、とくに透明性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物をうるためには、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種の屈折率と、熱可塑性樹脂の屈折率とが実質的に等しいことが好ましい。ここで、実質的に等しいとは、両者の屈折率の差が0.02以下、好ましくは0.01以下、さらに好ましくは0.008以下であることをいう。

【0060】前記熱可塑性樹脂の屈折率は、たとえばポリマーハンドブック第3版(ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社、1989)などに記載されている値に基づくものであり、共重合体の屈折率としては、共重合体を構成する単量体の単独重合体の屈折率の、単量体の重量分率での加重平均値が採用される。

【0061】前記複合ゴムおよびグラフト共重合体の屈

折率は、いずれも、シート状のサンプルを作製し、精密アップ屈折計（株）アタゴ製、3T）を用い、かかるサンプルの屈折率を常温にて測定して求められた値のことをいう。

【0062】また、前記したように熱可塑性樹脂の屈折率と、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種の屈折率とが実質的に等しいばあい、該熱可塑性樹脂がポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンおよび環状ポリオレフィンの少なくとも1種であることが、透明性が維持され、さらにたとえば耐候性、耐衝撃性などの物性が向上するという点から好ましい。

【0063】前記熱可塑性樹脂の屈折率と、複合ゴムおよびグラフト共重合体の少なくとも1種の屈折率との調整は、複合ゴムをうる際のイソブチレン系重合体セグメントとビニル系重合体セグメントとの配合割合や、ビニル系重合体セグメントを構成するビニル系重合体をうる際のビニル系モノマーなどの組成を変更することによって行なうことができる。とくに該ビニル系モノマーとしてアクリル酸エステルおよび／または芳香族アルケニル化合物を用いて屈折率を調整することが、透明性および耐衝撃性の向上ならび低コスト化の点から好ましい。

【0064】たとえば、ポリメチルメタクリレートに対しては、イソブチレン系重合体セグメントとアクリル酸エステルを重合させてえられたビニル系重合体で構成されるビニル系重合体セグメントとの組み合わせが好ましく、たとえばポリ塩化ビニルや環状ポリオレフィンに対しては、イソブチレン系重合体セグメントと芳香族アルケニル化合物を重合させてえられたビニル系重合体で構成されるビニル系重合体セグメントとの組み合わせが好ましい。

【0065】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、たとえばすぐれた透明性、耐候性、熱安定性などを維持しながら、同時にとくにすぐれた耐衝撃性も呈するものである。たとえば包装材料、建築、土木材料、自動車用材料、家電製品用材料、その他雑貨品用材料などの分野で有用なシート、フィルム、板、異形などの押出成形品、カレンダー成形品、ボトルなどのブロー成形品、自動車や家電製品に用いられる各種射出成形品などの製造に好適に使用することができる。

【0066】

【実施例】つぎに、本発明の熱可塑性樹脂組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0067】製造例1

イソブチレン系重合体として日石ポリブテンHV-300（日本石油化学（株）製、平均分子量3700）60部、ビニル系モノマーとしてn-ブチルアクリレート40部、グラフト交叉剤（B）としてアリルメタクリレート1部および重合開始剤として2，2'-アゾビス

（2，4-ジメチルバレロニトリル）0.5部を混合し、ラウリル硫酸ナトリウム1.4部を溶解させた水200部にこの混合物を加え、ホモミキサーにて3000rpmで予備分散させたのち、ホモジナイザーにて700kg/cm²の圧力で乳化、分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素ガス導入管および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、チッ素ガス気流下、200rpmで攪拌混合しながら70℃で5時間加熱し、複合ゴムラテックスをえた。転化率は99%であった。

【0068】えられた複合ゴムラテックスの一部を塩析し、凝固、分離して洗浄したのち、40℃で15時間乾燥させ、複合ゴム（R-1）のクラムをえた。えられた複合ゴム（R-1）のゲル含量、ゲル中のイソブチレン系重合体セグメント含量および屈折率を以下の方法にしたがって調べた。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0069】つぎに、前記複合ゴム（R-1）ラテックス中の固形分が70部となるようにラテックスを採取し、コンデンサー、チッ素ガス導入管、滴下漏斗および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに入れ、水260部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.004部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.1部を加え、チッ素ガス気流下、200rpmで攪拌しながら70℃に加熱した。つぎに、ビニル系単量体としてメチルメタクリレート30部および重合開始剤としてクメンハイドロパーオキシド0.06部を滴下漏斗に入れ、複合ゴムラテックスの混合液中に2時間にわたって滴下したのち、さらに70℃で1時間攪拌し、グラフト共重合体をえた。転化率は99%であった。

【0070】えられたグラフト共重合体ラテックスを塩析し、凝固、分離して洗浄したのち、40℃で15時間乾燥させ、グラフト共重合体（S-1）の粉末をえた。えられたグラフト共重合体（S-1）のグラフト効率および屈折率を以下の方法にしたがって調べた。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0071】〔複合ゴム〕

（ゲル含量）複合ゴムを、室温にて攪拌下、トルエンに8時間浸漬させ、12000rpmにて60分間遠心分離してトルエン不溶分の重量分率を測定し、ゲル含量（重量%）とした。

【0072】（ゲル中のイソブチレン系重合体セグメント含量）複合ゴムのゲル分のFTIRスペクトルをFTIRスペクトルメーター（株）島津製作所製、FTIR-8100）にて測定し、1370cm⁻¹での強度（イソブチレン系重合体由来）と1730cm⁻¹での強度（n-ブチルアクリレート由来）との比を求め、この強度比からイソブチレン系重合体セグメントの重量分率（含量、重量%）を算出した。

【0073】(屈折率)シート状のサンプル(厚さ0.5mm)を作製し、かかるサンプルについて、精密アッペ屈折計(株)アタゴ製、3T)を用い、常法にしたがって常温にて屈折率(単位なし)を測定した。

【0074】[グラフト共重合体]

(グラフト効率)グラフト共重合体のゲル含量を、前記複合ゴムのゲル含量と同様にして測定し、かかるグラフト共重合体のゲル含量と複合ゴムのゲル含量とからグラフト重合によるゲル分の増加量を求め、かかるゲル分の増加量の、グラフト重合に用いたビニル系単量体の量に

10 に対する割合($\times 100$ (重量%))を算出した。

【0075】(屈折率)前記複合ゴムの屈折率と同様にして測定した。

【0076】製造例2

製造例1において、イソブチレン系重合体として日石油ポリブテンHV-3000のかわりにアリル基末端ポリイソブチレン(特公平7-53768号公報に記載の方法で製造されたもの、粘度平均分子量10400)を用いたほかは、製造例1と同様にして複合ゴム(R-2)を製造し、ついでかかる複合ゴム(R-2)からグラフト

20 共重合体(S-2)を製造した。

【0077】複合ゴム(R-2)のゲル含量、ゲル中のイソブチレン系重合体セグメント含量および屈折率、ならびにグラフト共重合体(S-2)のグラフト効率および屈折率を製造例1と同様にして調べた。その結果をそれぞれの平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0078】製造例3

イソブチレン系重合体としてケイ素含有基末端ポリイソブチレン(特公平4-69659号公報に記載の方法で製造されたもの、平均分子量10000)60部、ビニル系モノマーとしてn-ブチルアクリレート40部、グラフト交叉剤(A)として α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1部、グラフト交叉剤(B)としてアリルメタクリレート1部および重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.5部を混合し、ラウリル硫酸ナトリウム1.4部を溶解させた水200部にこの混合物を加え、ホモキサーにて30000rpmで予備分散させたのち、ホモジナイザーにて700kg/cm²の圧力で乳化、分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素ガス導

40 入管および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、室温でチッ素ガス気流下、200rpmで攪拌混合しながら、水で約10倍に希釈した濃塩酸を加え、系のpHを約2に調整し、15分間攪拌した。そののち、系の温度を70℃に昇温し、5時間加熱して反応させた。反応後、水酸化ナトリウム水溶液を加え、系を中和して複合ゴムラテックスをえた。転化率は99%であった。

【0079】えられた複合ゴムラテックスの一部を塩析し、凝固、分離して洗浄したのち、40℃で15時間乾燥させ、複合ゴム(R-3)のクラムをえた。えられた

複合ゴム(R-3)のゲル含量、ゲル中のイソブチレン系重合体セグメント含量および屈折率を製造例1と同様にして調べた。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0080】つぎに、前記複合ゴム(R-3)ラテックス中の固形分が70部となるようにラテックスを採取し、コンデンサー、チッ素ガス導入管、滴下漏斗および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに入れ、水260部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.004部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.1部を加え、チッ素ガス気流下、200rpmで攪拌しながら70℃に加熱した。つぎに、ビニル系単量体としてメチルメタクリレート30部および重合開始剤としてクメンハイドロパーオキシド0.06部を滴下漏斗に入れ、複合ゴムラテックスの混合液中に2時間にわたって滴下したのち、さらに70℃で1時間攪拌し、グラフト共重合体をえた。転化率は99%であった。

【0081】えられたグラフト共重合体ラテックスを塩析し、凝固、分離して洗浄したのち、40℃で15時間乾燥させ、グラフト共重合体(S-3)の粉末をえた。えられたグラフト共重合体(S-3)のグラフト効率および屈折率を製造例1と同様にして調べた。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0082】製造例4

製造例3において、 α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの量を1部から0.5部に変更し、アリルメタクリレートの量を1部から0.5部に変更したほかは、製造例3と同様にして複合ゴム(R-4)を製造し、ついでかかる複合ゴム(R-4)からグラフト

30 共重合体(S-4)を製造した。

【0083】複合ゴム(R-4)のゲル含量、ゲル中のイソブチレン系重合体セグメント含量および屈折率、ならびにグラフト共重合体(S-4)のグラフト効率および屈折率を製造例1と同様にして調べた。その結果をそれぞれの平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0084】製造例5

製造例4において、ケイ素含有基末端ポリイソブチレンの量を60部から80部に変更し、n-ブチルアクリレートの量を40部から20部に変更したほかは、製造例4と同様にして複合ゴム(R-5)を製造し、ついでかかる複合ゴム(R-5)からグラフト共重合体(S-5)を製造した。

【0085】複合ゴム(R-5)のゲル含量、ゲル中のイソブチレン系重合体セグメント含量および屈折率、ならびにグラフト共重合体(S-5)のグラフト効率および屈折率を製造例1と同様にして調べた。その結果をそれぞれの平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0086】製造例6

イソブチレン系重合体として製造例3で用いられたケイ

素含有基末端ポリイソブチレン70部、ビニル系モノマーとしてスチレン30部、グラフト交叉剤(A)として α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1部、グラフト交叉剤(B)としてアリルメタクリレート1部および重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)0. 5部を混合し、ラウリル硫酸ナトリウム1. 4部を溶解させた水200部にこの混合物を加え、ホモミキサーにて3000rpmで予備分散させたのち、ホモジナイザーにて700kg/cm²の圧力で乳化、分散させた。この混合液を、コンデンサー、チッ素ガス導入管および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、チッ素ガス気流下、200rpmで攪拌混合しながら70℃で5時間加熱し、複合ゴムラテックスをえた。転化率は95%であった。

【0087】えられた複合ゴムラテックスの一部を塩析し、凝固、分離して洗浄したのち、40℃で15時間乾燥させ、複合ゴム(R-6)のクラムをえた。えられた複合ゴム(R-6)のゲル含量、ゲル中のイソブチレン系重合体セグメント含量および屈折率を製造例1と同様に調べた。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0088】つぎに、前記複合ゴム(R-6)ラテックス中の固形分が70部となるようにラテックスを採取し、コンデンサー、チッ素ガス導入管、滴下漏斗および攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに入れ、水260部、硫酸第一鉄0. 001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0. 004部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0. 1部を加え、チッ素ガス気流*

*下、200rpmで攪拌しながら70℃に加熱した。つぎに、ビニル系単量体としてメチルメタクリレート16. 5部およびスチレン13. 5部、ならびに重合開始剤としてクメンハイドロパーオキサイド0. 06部を滴下漏斗に入れ、複合ゴムラテックスの混合液中に2時間にわたって滴下したのち、さらに70℃で1時間攪拌し、グラフト共重合体をえた。転化率は98%であった。

【0089】えられたグラフト共重合体ラテックスを塩析し、凝固、分離して洗浄したのち、40℃で15時間乾燥させ、グラフト共重合体(S-6)の粉末をえた。えられたグラフト共重合体(S-6)のグラフト効率および屈折率を製造例1と同様に調べた。その結果を平均粒子径とあわせて表1に示す。

【0090】なお、表1中の略号は、以下のことを示す。

【0091】

HV-3000: 日石ポリブテンHV-3000

Al-PIB: アリル基末端ポリイソブチレン

Si-PIB: ケイ素含有基末端ポリイソブチレン

BA: n-ブチルアクリレート

St: スチレン

TSMA: α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

AIMA: アリルメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

【0092】

【表1】

製造例 番号	複 合 ゴ ム								略 号	グラフト共重合体					略 号
	組 成 (部)				特 性					組 成 (部)		特 性			
	イソブチレン系重合体	ビニル系モノマー	グラフト交叉剤 (A)	グラフト交叉剤 (B)	ゲル含量 (重量 %)	イソブチレン系重合体セグメント含量 (重量 %)	屈折率 (—)	平均粒子径 (μ m)		複合ゴム (固形分)	ビニル系単量体	グラフト効率 (重量 %)	屈折率 (—)	平均粒子径 (μ m)	
1	HV-3000 (80)	BA (40)	—	AIMA (1)	40	50	1.492	0.18	R-1	R-1 (70)	MMA (30)	70	1.492	0.2	S-1
2	Al-PIB (80)	BA (40)	—	AIMA (1)	50	60	1.492	0.35	R-2	R-2 (70)	MMA (30)	80	1.492	0.4	S-2
3	Si-PIB (80)	BA (40)	TSMA (1)	AIMA (1)	85	60	1.492	0.35	R-3	R-3 (70)	MMA (30)	99	1.492	0.4	S-3
4	Si-PIB (80)	BA (40)	TSMA (0.5)	AIMA (0.5)	85	60	1.492	0.35	R-4	R-4 (70)	MMA (30)	99	1.492	0.4	S-4
5	Si-PIB (80)	BA (20)	TSMA (0.5)	AIMA (0.5)	85	80	1.500	0.53	R-5	R-5 (70)	MMA (30)	99	1.497	0.6	S-5
6	Si-PIB (70)	St (30)	TSMA (1)	AIMA (1)	90	70	1.533	0.44	R-6	R-6 (70)	MMA (16.5) St (13.5)	99	1.533	0.6	S-6

【0093】実施例1

熱可塑性樹脂としてメタクリル系樹脂（パラベットG1000、（株）クラレ製、屈折率1.492、以下、PMMAという）84部に対してグラフト共重合体（S-1）16部を配合し、ベント付二軸押出機（32mm、L/D=25.5）を用い、設定温度230℃で押出混練し、ペレット化した。

【0094】えられたペレットを80℃で15時間乾燥させたのち、設定温度230℃で射出成形に供し、120mm×120mm、厚さ3mmの物性評価用の平板サンプルをえた。

【0095】えられたサンプルのヘイズおよびガードナーインパクトを以下の方法にしたがって調べた。その結果を表2に示す。

【0096】（ヘイズ）ASTM D1003に規定の方法に準拠して、透明性の指標であるヘイズ（%）を測定した。

【0097】（ガードナーインパクト）ASTM D3029-GBに規定の方法に準拠して、23℃または0℃にて、耐衝撃性の指標であるガードナーインパクト（kg・cm）を測定した。

【0098】実施例2～5

実施例1において、PMMAの量ならびにグラフト共重合体の種類およびその量を表1に示すように変更したほかは、実施例1と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0099】えられたサンプルのヘイズおよびガードナーインパクトを実施例1と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

*
表 2

*【0100】比較例1

実施例1において、グラフト共重合体（S-1）16部のかわりにアクリル系耐衝撃性改良剤であるカネエースFM-21（鐘淵化学工業（株）製、以下、FM-21という）16部を用いたほかは、実施例1と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0101】えられたサンプルのヘイズおよびガードナーインパクトを実施例1と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0102】比較例2

実施例5において、グラフト共重合体（S-4）9部のかわりにFM-219部を用いたほかは、実施例5と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0103】えられたサンプルのヘイズおよびガードナーインパクトを実施例1と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0104】比較例3

実施例1において、グラフト共重合体（S-1）を用いず、PMMAの量を84部から100部に変更したほかは、実施例1と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0105】えられたサンプルのヘイズおよびガードナーインパクトを実施例1と同様にして調べた。その結果を表2に示す。

【0106】

【表2】

実施例 番号	熱可塑性樹脂組成物の組成（部）			サンプルの物性		
	熱可塑性樹脂 (PMMA)	グラフト共重合体	耐衝撃性改良剤 (FM-21)	ヘイズ (%)	ガードナーインパクト (kg・cm)	
					23℃	0℃
1	84	S-1 (16)	-	20	32	24
2	84	S-2 (16)	-	16	33	25
3	84	S-3 (16)	-	8	35	28
4	84	S-4 (16)	-	8	37	30
5	91	S-4 (9)	-	4	23	16
比較例 1	84	-	16	(不透明)	22	10
2	91	-	9	(不透明)	12	6
3	100	-	-	0.8	<5	<5

【0107】表2に示された結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物からえられた実施例1～5のサンプルは、透明性にすぐれ、かつガードナーインパクトが大きく、※50

※耐衝撃性にもすぐれたものであることがわかる。また、かかる実施例1～5のサンプルは、比較例1～3のサンプルと比べて、とくに低温（0℃）でのガードナーイン

パクトが大きいものであることがわかる。

【0108】実施例6

熱可塑性樹脂として塩化ビニル系樹脂(S1008、鐘淵化学工業(株)製、屈折率1.540、以下、PVCという)100部、ジブチルスズマレエート3部およびステアリン酸0.5部の混合物に対し、グラフト共重合体(S-4)10部を配合し、設定温度180℃で8分間ロール混練を行なった。これを設定温度190℃で熱プレス成形し、厚さ3mmのシートをえた。

【0109】えられたシートのヘイズを実施例1と同様にして、またアイゾット衝撃強度および耐候性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表3に示す。

【0110】(アイゾット衝撃強度)ASTM D256-56に規定の方法に準拠して、Vノッチ付き試料(シート)について、23℃にて耐衝撃性の指標であるアイゾット衝撃強度($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)を測定した。

【0111】(耐候性)シートをサンシャインウェザーオメーター(スガ試験機(株)製、63℃および雨あり*

表 3

*の条件)に500時間または1000時間供したのち、アイゾット衝撃強度(先ノッチ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$))を前記と同様にして測定した。

【0112】実施例7

実施例6において、グラフト共重合体(S-4)10部のかわりに、グラフト共重合体(S-5)10部を用いたほかは、実施例6と同様にしてシートをえた。

【0113】えられたシートのヘイズ、アイゾット衝撃強度および耐候性を実施例6と同様にして調べた。その結果を表3に示す。

【0114】比較例4

実施例6において、グラフト共重合体(S-4)10部のかわりに、FM-21 10部を用いたほかは、実施例6と同様にしてシートをえた。

【0115】えられたシートのヘイズ、アイゾット衝撃強度および耐候性を実施例6と同様にして調べた。その結果を表3に示す。

【0116】

【表3】

実施例 番号	熱可塑性樹脂組成物の組成(部)			シートの物性			
	熱可塑性樹脂 (PVC)	グラフト共重合体	耐衝撃性改良剤 (FM-21)	ヘイズ (%)	アイゾット 衝撃強度($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)	耐候性(アイゾット衝撃強度 ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$))	
						500時間	1000時間
6	100	S-4(10)	-	60	100	80	55
7	100	S-5(10)	-	40	120	95	70
比較例 4	100	-	10	65	35	20	10

【0117】表3に示された結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物からえられた実施例6～7のシートは、従来の耐衝撃性改良剤を用いてえられた比較例4のシートと比べて、アイゾット衝撃強度がいちじるしく高く、耐衝撃性にきわめてすぐれ、かつ500時間および1000時間経過後であっても、アイゾット衝撃強度が高く、耐候性にすぐれたものであることがわかる。

【0118】実施例8

PVC100部、ジブチルスズマレエート3部およびステアリン酸0.5部の混合物に、グラフト共重合体(S-6)10部を配合し、設定温度180℃で8分間ロール混合を行なった。これを設定温度190℃で熱プレス成形し、厚さ3mmのシートをえた。

【0119】えられたシートのヘイズ、アイゾット衝撃強度および耐候性を実施例6と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

【0120】比較例5～6

実施例8において、グラフト共重合体(S-6)10部※

※のかわりに塩化ビニル系樹脂用アクリル系透明耐衝撃性改良剤であるW-300(三菱レイヨン(株)製、以下、W-300という)10部(比較例5)またはHIA-80(クレハ化学工業(株)製、以下、HIA-80という)10部(比較例6)を用いたほかは、実施例8と同様にしてシートをえた。

【0121】えられたシートのヘイズ、アイゾット衝撃強度および耐候性を実施例6と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

【0122】比較例7

実施例8において、グラフト共重合体(S-6)を用いなかったほかは、実施例8と同様にしてシートをえた。

【0123】えられたシートのヘイズ、アイゾット衝撃強度および耐候性を実施例6と同様にして調べた。その結果を表4に示す。

【0124】

【表4】

実施例 番号	熱可塑性樹脂組成物の組成 (部)			シートの物性			
	熱可塑性樹脂 (PVC)	グラフト共重合体 (S-6)	耐衝撃性改良剤	ヘイズ (%)	アイゾット 衝撃強度(kg・ cm/cm ²)	耐候性 (アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm ²))	
						500 時間	1000 時間
8	100	10	-	8	50	30	20
比較例 5	100	-	W-300 (10)	10	16	8	3
6	100	-	HIA-80 (10)	11	15	7	3
7	100	-	-	7	5	3	2

【0125】表4に示された結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物からえられた実施例8のシートは、ヘイズが小さく、透明性にすぐれ、とくに従来の耐衝撃性改良剤を用いてえられた比較例5～6のシートおよび熱可塑性樹脂のみからなる比較例7のシートと比べて、アイゾット衝撃強度がいちじるしく高く、耐衝撃性にもきわめてすぐれ、かつ500時間および1000時間経過後であってもアイゾット衝撃強度が高く、耐候性にすぐれたものであることがわかる。

【0126】実施例9

熱可塑性樹脂としてポリプロピレン系樹脂（ノーブレンD501、住友化学工業（株）製、屈折率1.503、以下、PPという）100部に対して複合ゴム（R-5）10部を配合し、ベント付二軸押出機（32mm、L/D=25.5）を用い、設定温度200℃で押出混練し、ペレット化した。

【0127】えられたペレットを80℃で15時間乾燥させたのち、設定温度230℃で射出成形し、120mm×120mm、厚さ1mmまたは3mmの物性評価用の平板サンプルをえた。

【0128】えられた厚さ1mmのサンプルのヘイズお*

*および厚さ3mmのサンプルのアイゾット衝撃強度を実施例6と同様にして調べた。その結果を表5に示す。

【0129】比較例8

実施例9において、複合ゴム（R-5）10部のかわりにエチレン-プロピレン共重合ゴム（タフマーP0680、三井石油化学工業（株）製、以下、EPRという）10部を用いたほかは、実施例9と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0130】えられたサンプルのヘイズおよびアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表5に示す。

【0131】比較例9

実施例9において、複合ゴム（R-5）を用いなかったほかは、実施例9と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0132】えられたサンプルのヘイズおよびアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表5に示す。

【0133】

【表5】

実施例 番号	熱可塑性樹脂組成物の組成 (部)			サンプルの物性	
	熱可塑性樹脂 (PP)	複合ゴム (R-5)	耐衝撃性改良剤 (EPR)	ヘイズ (%)	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm ²)
9	100	10	-	60	25
比較例 8	100	-	10	(不透明)	20
9	100	-	-	75	5

【0134】表5に示された結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物からえられた実施例9のサンプルは、透明性にすぐれ、かつアイゾット衝撃強度が高く、耐衝撃性にすぐれたものであることがわかる。

【0135】実施例10

熱可塑性樹脂として環状ポリオレフィン（アベル601※50

※3、三井石油化学工業（株）製、屈折率1.534、以下、COCという）100部に対して複合ゴム（R-6）20部を配合し、ベント付二軸押出機（32mm、L/D=25.5）を用い、設定温度260℃で押出混練し、ペレット化した。

【0136】えられたペレットを80℃で15時間乾燥

させたのち、設定温度260℃で射出成形し、120mm×120mm、厚さ1mmまたは3mmの物性評価用の平板サンプルをえた。

【0137】えられた厚さ1mmのサンプルのヘイズおよび厚さ3mmのサンプルのアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表6に示す。

【0138】比較例10

実施例10において、複合ゴム(R-6)20部のかわりにEPR20部を用いたほかは、実施例10と同様にしてベレットを製造し、該ベレットから平板サンプルを製造した。

【0139】えられたサンプルのヘイズおよびアイゾット

表 6

実施例 番号	熱可塑性樹脂組成物の組成(部)			サンプルの物性	
	熱可塑性樹脂 (COC)	複合ゴム (R-6)	耐衝撃性改良剤 (EPR)	ヘイズ (%)	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm ²)
10	100	20	—	10	30
比較例 10	100	—	20	(不透明)	20
11	100	—	—	2	3

【0143】表6に示された結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物からえられた実施例10のサンプルは、透明性にすぐれ、また比較例10～11のサンプルと比べて、アイゾット衝撃強度が高く、耐衝撃性にすぐれたものであることがわかる。

【0144】実施例11

熱可塑性樹脂としてポリカーボネート(L-1250、帝人化成(株)製、以下PCという)100部に対してグラフト共重合体(S-5)10部を配合し、ベント付二軸押出機(32mm、L/D=25.5)を用い、設定温度260℃で押出混練し、ベレット化した。

【0145】えられたベレットを80℃で15時間乾燥させたのち、設定温度260℃で射出成形し、120mm×120mm、厚さ3mmの物性評価用の平板サンプルをえた。

【0146】えられたサンプルのアイゾット衝撃強度を※

表 7

実施例 番号	熱可塑性樹脂組成物の組成(部)			サンプルの物性	
	熱可塑性樹脂 (PC)	グラフト共重合体 (S-5)	耐衝撃性改良剤 (FM-21)	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm ²)	
11	100	10	—	70	
比較例 12	100	—	10	50	
13	100	—	—	8	

※ト衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表6に示す。

【0140】比較例11

実施例10において、複合ゴム(R-6)を用いなかったほかは、実施例10と同様にしてベレットを製造し、該ベレットから平板サンプルを製造した。

【0141】えられたサンプルのヘイズおよびアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表6に示す。

【0142】

【表6】

※実施例9と同様にして調べた。その結果を表7に示す。

【0147】比較例12

実施例11において、グラフト共重合体(S-5)10部のかわりにFM-21 10部を用いたほかは、実施例11と同様にしてベレットを製造し、該ベレットから平板サンプルを製造した。

【0148】えられたサンプルのアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表7に示す。

【0149】比較例13

実施例11において、グラフト共重合体(S-5)を用いなかったほかは、実施例11と同様にしてベレットを製造し、該ベレットから平板サンプルを製造した。

【0150】えられたサンプルのアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表7に示す。

【0151】

【表7】

【0152】表7に示された結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物からえられた実施例11のサンプルは、比較例12～13のサンプルと比べて、アイゾット衝撃強度が高く、耐衝撃性にすぐれたものであることがわかる。

【0153】実施例12

熱可塑性樹脂としてポリブチレンテレフタレート（ジュラネックス2002、ポリプラスチック（株）製、以下、PBTという）100部に対してグラフト共重合体（S-5）10部を配合し、ベント付二軸押出機（32mm、L/D=25.5）を用い、設定温度260℃で押出混練し、ペレット化した。

【0154】えられたペレットを80℃で15時間乾燥させたのち、設定温度260℃で射出成形し、120mm×120mm、厚さ3mmの物性評価用の平板サンプルをえた。

【0155】えられたサンプルのアイゾット衝撃強度を*

表 8

実施例 番号	熱可塑性樹脂組成物の組成（部）			サンプルの物性 アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm ²)
	熱可塑性樹脂 (PBT)	グラフト共重合体 (S-5)	耐衝撃性改良剤 (FM-21)	
12	100	10	-	15
比較例 14	100	-	10	10
15	100	-	-	3

【0161】表8に示された結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物からえられた実施例12のサンプルは、比較例14～15のサンプルと比べて、アイゾット衝撃強度が高く、耐衝撃性にすぐれたものであることがわかる。

【0162】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、成形性にすぐれ、また熱可塑性樹脂が本来有する、たとえばすぐれた透明性、耐候性、熱安定性などを維持しながら、※

*実施例9と同様にして調べた。その結果を表8に示す。

【0156】比較例14

実施例12において、グラフト共重合体（S-5）10部のかわりにFM-21 10部を用いたほかは、実施例12と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0157】えられたサンプルのアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表8に示す。

【0158】比較例15

実施例12において、グラフト共重合体（S-5）を用いなかったほかは、実施例12と同様にしてペレットを製造し、該ペレットから平板サンプルを製造した。

【0159】えられたサンプルのアイゾット衝撃強度を実施例9と同様にして調べた。その結果を表8に示す。

【0160】

【表8】

※とくにすぐれた耐衝撃性を呈するものである。

【0163】したがって、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、たとえば包装材料、建築、土木材料、自動車用材料、家電製品用材料、その他雑貨品用材料などの分野で有用なシート、フィルム、板、異形などの押出成形品、カレンダー成形品、ボトルなどのブロー成形品、自動車や家電製品に用いられる各種射出成形品などの製造に好適に使用することができ、工業的価値が非常に大きいものである。

10/532,893

From translation

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 3, 1996

Patent Application Number: 262788/1996

Applicant: KANEKA CORPORATION

August 29, 1997

Commissioner, Patent Office Hisamitsu Arai

Certification No. Pat-Hei. 09-3067269

45

16

61

[Document Name]

SPECIFICATION

[Title of the Invention]

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

[CLAIMS]

1. A thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and has a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated and

said graft copolymer is prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer to the composite rubber.

2. The thermoplastic resin composition of Claim 1, wherein said composite rubber comprises 1 to 99 % by weight of the isobutylene polymer segment and 99 to 1 % by weight of the vinyl polymer segment.

3. The thermoplastic resin composition of Claim 1, wherein said composite rubber comprises 10 to 90 % by weight of the isobutylene polymer segment and 90 to 10 % by weight of the vinyl polymer segment.

4. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein said isobutylene polymer segment is an isobutylene polymer.

5. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein said isobutylene polymer segment comprises an isobutylene polymer and a crosslinking agent and/or graft-linking agent.

6. The thermoplastic resin composition of Claim 4 or 5, wherein said isobutylene polymer comprises a unit derived from isobutylene in an amount of not less than 50 % by weight and has a reactive functional group at its molecular end and/or in its molecular chain.

7. The thermoplastic resin composition of Claim 4 or 5, wherein said isobutylene polymer has, at its molecular end and/or in its molecular chain, at least one reactive functional group selected from a halogen-containing group, vinyl, allyl, isopropenyl, acryloyl, methacryloyl and a silicon-containing group.

8. The thermoplastic resin composition of Claim 4 or 5, wherein said isobutylene polymer has, at its molecular end and/or in its molecular chain, a reactive functional group derived from a diene monomer.

9. The thermoplastic resin composition of Claim 4 or 5, wherein said isobutylene polymer has allyl or a silicon-containing group as the reactive functional group at its molecular end and/or in its molecular chain.

10. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2, 3, 4 or

5, wherein said vinyl polymer segment is a polymer obtained by polymerizing a vinyl monomer.

11. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein said vinyl polymer segment comprises a polymer obtained by polymerizing a vinyl monomer and a crosslinking agent and/or graft-linking agent.

12. The thermoplastic resin composition of Claim 10 or 11, wherein said vinyl monomer is at least one of acrylic acid esters, methacrylic acid esters, aromatic alkenyl compounds and cyanided vinyl compounds.

13. The thermoplastic resin composition of Claim 10 or 11, wherein said vinyl monomer is at least one of acrylic acid esters and aromatic alkenyl compounds.

14. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein said composite rubber has an average particle size of 0.05 to 10 μm .

15. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein a gel content of said composite rubber is not less than 20 % by weight.

16. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein said vinyl monomer is at least one of acrylic acid esters,

methacrylic acid esters, aromatic alkenyl compounds and cyanided vinyl compounds.

17. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein said graft copolymer comprises 30 to 95 % by weight of the composite rubber and 70 to 5 % by weight of the vinyl monomer.

18. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein said thermoplastic resin is at least one of polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene, cyclic polyolefin, polystyrene, polycarbonate, polyester, polyamide, poly(phenylene ether), polyacetal, polysulfone, polyphenylene sulfide, polyimide, polyether ketone and polyarylate.

19. The thermoplastic resin composition of Claim 1, 2 or 3, wherein said thermoplastic resin is at least one of polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene and cyclic polyolefin.

20. A thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and has a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated,

said isobutylene polymer segment is an isobutylene polymer

having a reactive functional group at its molecular end and/or in its molecular chain,

said vinyl polymer segment is a polymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound, and

said graft copolymer is prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer to the composite rubber.

21. A thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and has a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated,

said isobutylene polymer segment comprises an isobutylene polymer having a reactive functional group at its molecular end and/or in its molecular chain and a crosslinking agent and/or graft-linking agent,

said vinyl polymer segment comprises a vinyl polymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound and a crosslinking agent and/or graft-linking agent, and

said graft copolymer is prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer to the composite rubber.

22. The thermoplastic resin composition of Claim 20 or 21, wherein said thermoplastic resin is at least one of polymethyl

methacrylate, polyvinyl chloride, polypropylene, cyclic polyolefin, polycarbonate and polyester.

23. The thermoplastic resin composition of Claim 20 or 21, wherein said thermoplastic resin is at least one of polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, polypropylene and cyclic polyolefin and a refractive index of the thermoplastic resin is substantially equal to that of at least one of the composite rubber and graft copolymer.

[DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to a thermoplastic resin composition. More particularly the present invention relates to the thermoplastic resin composition which exhibits high impact resistance with maintaining, for example, excellent transparency, weather resistance and thermal stability and is usable suitably for producing molded articles such as sheet and film.

[Prior Art]

The impact modifiers have been used heretofore for endowing thermoplastic resins with impact resistance. As the impact modifier, there is widely known, for example, a graft copolymer which is prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer to a butadiene rubber having a low glass transition temperature (hereinafter referred to as T_g). However, the thermoplastic resin having excellent thermal stability and weather resistance has not been obtained because such a graft copolymer is thermally unstable due to its unsaturated bonds.

Also as the impact modifier, there is known a graft copolymer

prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer to an acrylic rubber. Such a graft copolymer exhibits excellent improved effects in thermal stability and weather resistance, but since it has a relatively high T_g, significant effect in improvement of impact resistance cannot be obtained. Also since the acrylic rubber used as a material for the graft copolymer has a low refractive index, there is a defect that transparency of a molded article of the thermoplastic resin to which the graft copolymer has been added is impaired.

JP-A-60-252613 and JP-A-2-8209 disclose, as an impact modifier having a relatively low T_g and being excellent in effect in improvement of thermal stability and weather resistance, a graft copolymer prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer to a polyorganosiloxane (silicone rubber). Though improved effect in impact resistance can be obtained to a certain extent, it is still insufficient and much higher improvement is required. Also there is a defect that the thermoplastic resin to which such a graft copolymer has been added has poor surface gloss. Further since the polyorganosiloxane has a low refractive index, there is a defect that transparency of the thermoplastic resin is impaired.

Further JP-A-64-6012 and JP-A-4-100812 disclose, as an impact modifier being excellent in effect in improvement of thermal stability and weather resistance without lowering surface gloss of a thermoplastic resin, a graft copolymer prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer to a composite rubber comprising a polyorganosiloxane (silicone rubber) component and poly(alkyl (meth)acrylate) (acrylic rubber) component. However, since the polyorganosiloxane has a low refractive index, there is also a defect that transparency of the

thermoplastic resin is impaired by adding the impact modifier containing such a silicone rubber component.

[Problem to be solved by the Invention]

The present invention has been made in view of the above-mentioned conventional techniques. An object of the present invention is to provide a thermoplastic resin composition which has a remarkably improved impact resistance without substantially lowering, for example, inherently excellent weather resistance, thermal stability and transparency of the thermoplastic resin.

[Means to Solve the Problems]

The present invention relates to

① a thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and has a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated, and

said graft copolymer is prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer with the composite rubber;

② a thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and has a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated,

said isobutylene polymer segment is an isobutylene polymer having a reactive functional group at its molecular end and/or in its

molecular chain,

said vinyl polymer segment is a polymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound, and

said graft copolymer is prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer with the composite rubber; and

③ a thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and has a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated,

said isobutylene polymer segment comprises an isobutylene polymer having a reactive functional group at its molecular end and/or in its molecular chain and a crosslinking agent and/or graft-linking agent,

said vinyl polymer segment comprises a polymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound and the crosslinking agent and/or graft-linking agent, and

said graft copolymer is prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer with the composite rubber.

[Embodiment of the Invention]

The thermoplastic resin composition of the present invention comprises, as mentioned above, a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber comprising an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and having a structure that the both segments are entangled with each other so as not to be separated and a graft

copolymer prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer with the composite rubber.

A major feature of the present invention is the use of the composite rubber having a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated from each other.

The simply mixed isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment do not enhance impact resistance of the thermoplastic resin effectively.

It can be considered that the composite rubber used in the present invention functions as an effective impact resistance modifier for the thermoplastic resin based on its specific structure as mentioned above. This may be because the both polymer segments are separated at the time of melt-processing, for example, extrusion molding, injection molding and the like and lowering of the properties such as transparency and impact resistance is prevented, though the reason for that is not clear.

In this specification, the structure of the isobutylene polymer and vinyl polymer being entangled with each other so as not to be separated from each other means that the both segments are chemically bonded or a network structure is formed by physically entangling those two polymer segments with each other, and thus the both polymer segments form an inseparable structure. The gel content of the composite rubber is from 20 to 100 % by weight, preferably from 40 to 100 % by weight, more preferably from 70 to 100 % by weight.

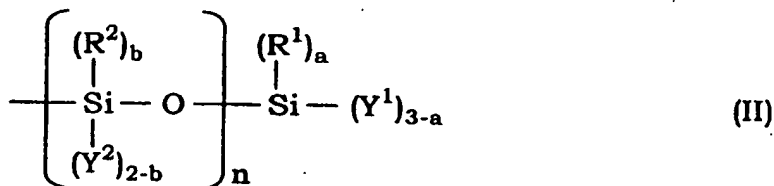
The isobutylene polymer segment constituting the composite rubber is, for example, an isobutylene polymer or the like.

The isobutylene polymer is a polymer which comprises the unit derived from isobutylene in an amount of not less than 50 % by weight of the polymer and preferably has a reactive functional group at its molecular end and/or in its molecular chain. Examples of other units than the unit derived from the isobutylene constituting the isobutylene polymer are a unit derived from a polymerization initiator used when preparing the isobutylene polymer, a unit derived from a cationically polymerizable monomer which is used as occasion demands, a unit derived from the reactive functional group introduced onto its molecular end and/or into its molecular chain, and the like.

Examples of the reactive functional group which can be present on the molecular chain end(s) of the isobutylene polymer are, for instance, a functional group represented by the formula (I):



wherein R is direct bond or a divalent hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms, X is a halogen atom, vinyl, allyl, isopropenyl, acryloyl, methacryloyl, epoxy, amino, cyano, isocyano, cyanate, isocyanate, carboxyl, acid anhydride residue, hydroxyl, mercapto or a silicon-containing group represented by the formula (II):



wherein R^1 and R^2 are independently a hydrocarbon group having 1 to

20 carbon atoms or a triorganosiloxy group, Y^1 and Y^2 are independently hydroxyl or a hydrolyzable group, a is 0 or an integer of 1 to 3, b is 0 or an integer of 1 to 2, n is 0 or an integer of 1 to 18; provided that R^1 , R^2 , Y^1 and Y^2 may be the same or different when each of them exists two or more. X may be bonded directly to the molecular chain end of the isobutylene polymer not through R .

Examples of the halogen atoms represented by X in the formula (I) are, for instance, chlorine atom, bromine atom and the like. Examples of the hydrolyzable group represented by Y^1 and Y^2 in the formula (II) are, for instance, hydrogen atom, alkoxyl, acyloxy, ketoximate, amino, amide, aminoxy, mercapto, alkenyloxy and the like. Among them, particularly preferred is alkoxyl from the viewpoint of moderate hydrolyzation and easy handling.

Representative examples of the isobutylene polymer having, on its molecular chain end, the reactive functional group represented by the formula (I), are, for instance, a low molecular weight polyisobutylene oil having an average molecular weight of about 300 to about 5000 and generally called "polybutene" such as Nisseki Polybutene HV-3000 (available from Nippon Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha), Nissan Polybutene 200N (available from Nippon Yushi Kabushiki Kaisha) and Idemitsu Polybutene 300R (available from Idemitsu Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha); a high molecular weight polyisobutylene having a viscosity average molecular weight of 30000 to 60000 such as Tetolax (available from Nippon Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha); a polyisobutylene having allyl at its end(s) disclosed in JP-B-7-53768; a polyisobutylene having a silicon-containing group at its end(s) disclosed in JP-B-4-69659; and the like.

The reactive functional group which can be present in the molecular chain of the isobutylene polymer is, for example, a group having unsaturated double bond derived from a diene monomer. Representative example of the diene monomer is, for instance, isoprene.

Representative examples of the isobutylene polymer which contains a group having unsaturated double bond in its molecular chain is, for instance, a copolymer comprising a unit derived from isobutylene monomer and a unit derived from isoprene monomer and generally called "butyl rubber" such as JSR Butyl 268 (available from Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), KALAR5263 and KALENE800 (both available from HARDMAN INCORPORATED).

Preferred polymer used as the isobutylene polymer in the present invention are, from the point that it is common and easy to handle, one having, at its molecular end and/or in its molecular chain, at least one of reactive functional groups such as a halogen-containing group, vinyl group, allyl group, isopropenyl group, acryloyl group, methacryloyl group and silicon-containing group; from the viewpoint of wide availability and low cost, one having a reactive functional group derived from a diene monomer; and from the viewpoint of enhancing impact resistance, transparency, etc., one having allyl group or silicon-containing group as the reactive functional group. Among the isobutylene polymers, particularly preferred are a polyisobutylene having allyl group at its molecular end as the reactive functional group and a polyisobutylene having the silicon-containing group at its molecular end as the reactive functional group from the viewpoint of easiness of controlling the crosslinked structure.


As mentioned above, the preferred isobutylene polymer

segment used in the present invention is, for example, an isobutylene polymer. Such an isobutylene polymer segment may comprise the isobutylene polymer and a crosslinking agent for the isobutylene polymer (hereinafter referred to as crosslinking agent (A)) and/or a graft-linking agent for the isobutylene polymer (hereinafter referred to as graft-linking agent (A)).

The crosslinking agent (A) functions to crosslink the isobutylene polymer segment, and the graft-linking agent (A) functions to produce graft-linkage of the isobutylene polymer segment with the vinyl polymer segment and/or the vinyl monomer. In the present invention, there are a case where the crosslinking agent (A) functions to produce graft-linkage of the isobutylene polymer segment with the vinyl polymer segment and/or vinyl monomer (2), and a case where the graft-linking agent (A) functions to crosslink the isobutylene polymer segment.

If the reactive functional group of the isobutylene polymer is a group having unsaturated double bond, for example, vinyl group or the like, a crosslinking agent for a vinyl monomer for preparing the vinyl polymer segment (hereinafter referred to as crosslinking agent (B)), mentioned later, and a graft-linking agent for the vinyl monomer (hereinafter referred to as graft-linking agent (B)) function as the crosslinking agent (A) and the graft-linking agent (A), respectively. Therefore, the crosslinking agent (A) and the graft-linking agent (A) may be used as occasion demands. On the other hand, there is a case where the crosslinking agent (A) and the graft-linking agent (A) function as the crosslinking agent (B) and the graft-linking agent (B), respectively.

Kinds of the crosslinking agent (A) and graft-linking agent (A)



are not particularly limited, and may be properly selected, for example, depending on kind of the reactive functional group of the isobutylene polymer.

When the reactive functional group of the isobutylene polymer is the silicon-containing group, as the crosslinking agent (A), for example, trifunctional silane compounds such as trimethoxymethylsilane and triethoxyphenylsilane; tetrafunctional silane compounds such as tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, tetrapropoxysilane and tetrabuthoxysilane; and the like can be used. As the graft-linking agent (A), there can be used, for instance, (meth)acrylic functional silane compounds such as β -methacryloyloxyethyltrimethoxymethylsilane, γ -methacryloyloxypropylmethoxydimethylsilane, γ -methacryloyloxypropyldimethoxymethylsilane, γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane, γ -methacryloyloxypropylethoxydiethylsilane, γ -methacryloyloxypropyldiethoxymethylsilane, γ -methacryloyloxypropyltriethoxysilane, δ -methacryloyloxybutyldiethoxymethylsilane, γ -acryloyloxypropyldimethoxymethylsilane, γ -acryloyloxypropyltrimethoxysilane; ethylenic functional silane compounds such as vinyltrimethoxysilane, vinylmethoxydimethylsilane, vinyltriethoxysilane, p-vinylphenyltrimethoxysilane and p-vinylphenyldimethoxymethylsilane; mercapto functional silane compounds such as γ -mercaptopropyltrimethoxysilane and γ -mercaptopropyldimethoxymethylsilane; and the like.

The crosslinking agent (A) and graft-linking agent (A) can be

used alone or in a mixture of two or more. In order to sufficiently exhibit the effects obtained by using those agents, a desirable amount of the crosslinking agent (A) and/or graft-linking agent (A) is preferably not less than 0.1 part (part by weight, hereinafter the same), further preferably not less than 0.5 part based on 100 parts of the isobutylene polymer or when using the vinyl monomer constituting the vinyl polymer segment mentioned later, based on 100 parts of the sum of the isobutylene polymer and vinyl monomer. Also in order to endow the obtained composite rubber with sufficient improvement in the impact resistance and prevent an increase in cost, it is desirable that the amount of the crosslinking agent (A) and/or graft-linking agent (A) is not more than 30 parts, preferably not more than 25 parts based on 100 parts of the sum of the isobutylene polymer and vinyl monomer.

The vinyl polymer segment which composes the above-mentioned composite rubber means, for example, a polymer which can be prepared by using the vinyl monomer.

Examples of the above vinyl monomer are, for instance, acrylates such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and n-octyl acrylate; methacrylates such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, t-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-octyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and benzyl methacrylate; aromatic alkenyl compounds such as styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene and vinyltoluene; and cyanided vinyl compounds such as acrylonitrile and methacrylonitrile. Those are used alone or in a mixture of two or more. Among those vinyl monomers, the acrylates and aromatic alkenyl compounds, particularly n-butyl acrylate and

styrene are preferable from the point that the glass transition temperature and refractive index of the vinyl polymer are adjusted easily.

It is preferable that the vinyl polymer segment used in the present invention is, as mentioned above, a polymer obtained by polymerizing, for example, the vinyl monomer. The vinyl polymer segment may have the crosslinking agent (B) and/or the graft-linking agent (B).

The crosslinking agent (B) functions to crosslink the vinyl polymer segment, and the graft-linking agent (B) functions to graft-link the vinyl polymer segment to the isobutylene polymer segment and/or the vinyl monomer. In the present invention, there are a case where the crosslinking agent (B) functions to graft-link the vinyl polymer segment to the isobutylene polymer segment and/or the vinyl monomer and a case where the graft-linking agent (B) functions to crosslink the vinyl polymer segment.

As mentioned above, it is possible to use the crosslinking agent (A) and the graft-linking agent (A) instead of the crosslinking agent (B) and the graft-linking agent (B), respectively.

Examples of the above-mentioned crosslinking agent (B) are, for instance, ethylene glycol dimethacrylate, propylene glycol dimethacrylate, 1,3-butylene glycol dimethacrylate, 1,4-butylene glycol dimethacrylate, divinylbenzene and the like.

Examples of the above-mentioned graft-linking agent (B) are, for instance, allyl methacrylate, triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate and the like. Allyl methacrylate can also be used as the crosslinking agent (B).

The crosslinking agent (B) and graft-linking agent (B) can be used alone or in a mixture of two or more. In order to sufficiently exhibit the effects obtained by using those agents, it is desirable that the amount of the crosslinking agent (B) and/or graft-linking agent (B) is preferably not less than 0.1 part, further preferably not less than 0.5 part based on 100 parts of the sum of the isobutylene polymer and vinyl monomer. Also in order to endow the obtained composite rubber with a sufficient improvement in the impact resistance and prevent an increase in cost, it is desirable that the amount of the crosslinking agent (B) and/or graft-linking agent (B) is not more than 30 parts, preferably not more than 25 parts based on 100 parts of the sum of the isobutylene polymer and vinyl monomer.

It is desirable that the amount of at least one of the crosslinking agent (A), graft-linking agent (A), crosslinking agent (B) and graft-linking agent (B) is adjusted to be from 0.1 to 30 parts, preferably from 0.5 to 25 parts based on 100 parts of the sum of the isobutylene polymer and vinyl monomer.

A process for preparing the composite rubber used in the present invention is not particularly limited. From the viewpoint that process steps are simple and that the composite rubber can be synthesized in the form of fine particles, it is preferable to adopt microsuspension polymerization process. For example, there can be employed a process for obtaining a composite rubber latex by dispersing and emulsifying an aqueous mixture of the isobutylene polymer, vinyl monomer, usual radical polymerization initiator and if necessary, the crosslinking agent (A) and/or graft-linking agent (A) and the crosslinking agent (B) and/or graft-linking agent (B) in the presence of, for example,

an emulsifying agent and, if necessary, a dispersion stabilizer such as a higher alcohol with shearing in water by the use of, for example, a homogenizer, and then polymerizing. At that time in the case of using, for example, polyisobutylene having the silicon-containing group at its end as the isobutylene polymer, condensation reaction of the silicon-containing group can be accelerated by acidifying the reaction system with an inorganic acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid or nitric acid or an organic acid such as alkylbenzene sulfonate, alkyl sulfonate or alkyl sulfate which exhibits surface activating function. With advance of the polymerization, there can be obtained an entangled composite rubber having a structure that the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are entangled with each other so as not to be separated substantially due to chemical bonding between the both polymer segments and/or due to formation of a network structure in which the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment are physically entangled. As mentioned above, the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment may be chemically bonded to each other or may be entangled with each other to form a network structure so that the both polymer segments are entangled with each other so as not to be separated substantially.

In the present invention, a gel content of the composite rubber is an amount of gel which is insoluble in toluene and measured by dipping the composite rubber in toluene at room temperature for eight hours with stirring and then centrifuging at 12,000 rpm for 60 minutes. The gel content is not less than 20 % by weight, preferably not less than 40 % by weight, further preferably not less than 70 % by weight.

The percentages of the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment in the so-obtained composite rubber are not limited particularly, and may be adjusted properly depending on purposes. In order to improve the impact resistance sufficiently, it is desirable that the amount of the isobutylene polymer segment is adjusted to not less than 1 % by weight, preferably not less than 10 % by weight, namely the amount of the vinyl polymer segment is adjusted to not more than 99 % by weight, preferably not more than 90 % by weight. Also in order to adjust a refractive index to exhibit transparency sufficiently, it is desirable that the amount of the isobutylene polymer segment is adjusted to not more than 99 % by weight, preferably not more than 90 % by weight, namely the amount of the vinyl polymer segment is adjusted to not less than 1 % by weight, preferably not less than 10 % by weight, which, however, cannot be said so unconditionally and can vary depending on kind of the thermoplastic resin used.

In order to obtain the sufficiently improved impact resistance and give sufficient transparency, it is desirable that an average particle size of the composite rubber is from 0.05 to 10 μm , preferably from 0.05 to 5 μm .

Even in consideration of forming a fine particle structure, particularly preferred composite rubber particles are those having an average particle size of from 0.05 to 10 μm .

Further in the present invention, a graft copolymer obtained by graft-polymerizing the vinyl monomer to the above-mentioned composite rubber can be used as an effective impact modifier for the thermoplastic resin.

Examples of the vinyl monomer for graft-polymerizing with

the composite rubber are, for instance, acrylates such as, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propyl acrylate, n-butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and n-octyl acrylate; methacrylates such as methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and benzyl methacrylate; aromatic alkenyl compounds such as styrene, α -methylstyrene, p-methylstyrene and vinyltoluene; cyanided vinyl compounds such as acrylonitrile and methacrylonitrile; and the like. Those can be used alone or in a mixture of two or more. Among them, methyl methacrylate and styrene are preferable from the viewpoint of general availability and easy handling.

Also, as the case demands, when the vinyl monomer is graft-polymerized with the composite rubber, the crosslinking agent (B) and/or graft-linking agent (B) may be used alone or in a mixture of two or more. It is preferable that the total amount of the crosslinking agent (B) and graft-linking agent (B) is from 0.01 to 20 parts based on 100 parts of the vinyl monomer.

The mixing amounts of the composite rubber and vinyl monomer for preparing the graft copolymer are not particularly limited. In order to sufficiently improve the impact resistance, it is desirable that the graft copolymer comprises the composite rubber in an amount of not less than 30 % by weight, preferably not less than 40 % by weight and the vinyl monomer in an amount of not more than 70 % by weight, preferably not more than 60 % by weight. In order to enhance dispersibility of the graft copolymer to the thermoplastic resin, it is desirable that the graft copolymer comprises the composite rubber in an amount of not more than 95 % by weight, preferably not more than 90 %

by weight and the vinyl monomer in an amount of not less than 5 % by weight, preferably not less than 10 % by weight.

A process for preparing the graft copolymer is not limited particularly. There can be employed a process in which, for example, the vinyl monomer for grafting is added to the composite rubber latex, and subjected to, for example, radical polymerization reaction in single process step or multi process steps, and the obtained graft copolymer latex is salted and precipitated to separate and recover the graft copolymer. When the polyisobutylene having the silicon-containing group at its molecular end(s) is used as the isobutylene polymer and the reaction system is made acidic, it is preferable that the composite rubber latex is neutralized by adding an aqueous solution of alkali such as sodium hydroxide, potassium hydroxide or sodium carbonate prior to the graft polymerization.

The thus obtained graft copolymer itself can be a resin having an impact resistance. Further by adding the graft copolymer to other thermoplastic resin, the thermoplastic resin can be imparted with excellent impact resistance, particularly impact resistance at low temperature. Also since it is possible, if necessary, not to substantially lower the transparency and weather resistance which are inherently possessed by various thermoplastic resins, the graft copolymer is very useful as an impact modifier as mentioned above. Further enhancement of gas barrier property based on the isobutylene polymer segment can be expected.

In order to improve the impact resistance and transparency sufficiently, it is desirable that the average particle size of the graft copolymer is from 0.05 to 10 μm , preferably from 0.05 to 5 μm like the

composite rubber.

Examples of the thermoplastic resin used in the present invention are, for instance, polyolefin resins such as poly(methyl methacrylate), poly(vinyl chloride), polyethylene, polypropylene and cyclic polyolefin, polycarbonate, polyester, a mixture of polycarbonate and polyester, polyamide, polystyrene, poly(phenylene ether), a mixture of polystyrene and poly(phenylene ether), polyacetal, polysulfone, polyphenylene sulfide, polyimide, polyether ketone and polyarylate. In addition, there may be used homopolymers or copolymers obtained by polymerizing 70 to 100 % by weight of at least one of vinyl monomers of aromatic alkenyl compounds, cyanided vinyl compounds and (meth)acrylates with 30 to 0 % by weight of other vinyl monomer copolymerizable with the vinyl monomer and/or a diene monomer such as butadiene or isoprene. Those can be used alone or in a mixture of two or more. In the present invention, the thermoplastic resin is not limited to them, and various thermoplastic resins can be widely used.

Among the thermoplastic resins, polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene, cyclic polyolefin, polycarbonate and polyester are preferable from the point that any one of physical properties such as weather resistance, thermal stability and impact resistance is excellent. Further from the point that any one of physical properties, for example, transparency, weather resistance and impact resistance is excellent, it is preferable that the thermoplastic resin is at least one of polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene and cyclic polyolefin.

In the thermoplastic resin composition of the present invention, the mixing amounts of at least one of the composite rubber

and graft copolymer and the thermoplastic resin are not particularly limited. In order to improve the impact resistance sufficiently, it is desirable that the amount of at least one of the composite rubber and graft copolymer is adjusted to not less than 1% by weight, preferably not less than 3 % by weight, namely the amount of the thermoplastic resin is adjusted to not more than 99 % by weight, preferably not more than 97 % by weight. Also from the point of maintaining the inherent characteristics of the thermoplastic resin, it is desirable that the amount of at least one of the composite rubber and graft copolymer is adjusted to not more than 70 % by weight, preferably not more than 50 % by weight, namely the amount of the thermoplastic resin is adjusted to not less than 30 % by weight, preferably not less than 50 % by weight.

The thermoplastic resin composition of the present invention comprises at least one of the composite rubber and graft copolymer and the thermoplastic resin. Further to the thermoplastic resin composition can be optionally added as occasion demands, additives, for example, a stabilizer such as triphenyl phosphite; a plasticizer such as dioctyl phthalate or dibutyl phthalate; a lubricant such as polyethylene wax or polypropylene wax; a phosphate flame retardant such as triphenyl phosphate or tricresyl phosphate; a bromine-containing flame retardant such as decabromobiphenyl or decabromobiphenyl ether; other flame retardant such as antimony trioxide; a pigment such as titanium oxide, zinc sulfide or zinc oxide; a filler such as glass fiber, rock wool, asbestos, wollastonite, mica, talc or calcium carbonate; and the like.

A process for preparing the thermoplastic resin composition of the present invention is not limited particularly. For example, there

can be employed a process in which the thermoplastic resin is mixed mechanically with at least one of the composite rubber and graft copolymer and the above-mentioned additive as the case demands, and the obtained mixture is formed into pellets by using Banbury mixer, roll mill and biaxial extruder. The extruded pellets can be molded in a wide temperature range. For molding, usual injection molding machine, blow molding machine, extrusion molding machine or the like can be used.

Among the so-obtained thermoplastic resin compositions of the present invention, from excellent impact resistance and transparency, preferred are:

a thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of the composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises the isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment and has a structure that the both segments are entangled with each other so as not to be separated,

said isobutylene polymer segment is an isobutylene polymer having a reactive functional group on its molecular end and/or in its molecular chain,

said vinyl polymer segment is a polymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound, and

said graft copolymer is obtained by graft-polymerizing a vinyl monomer to the composite rubber, and

a thermoplastic resin composition comprising a thermoplastic resin and at least one of the composite rubber and graft copolymer,

said composite rubber comprises the isobutylene polymer

segment and vinyl polymer segment and has a structure that the both segments are entangled with each other so as not to be separated,

said isobutylene polymer segment comprises an isobutylene polymer having a reactive functional group on its molecular end and/or in its molecular chain and a crosslinking agent and/or graft-linking agent,

said vinyl polymer segment comprises a polymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound and the crosslinking agent and/or graft-linking agent, and

said graft copolymer is obtained by graft-polymerizing the vinyl monomer to the composite rubber.

In that case, when considering improvement in physical properties such as transparency, weather resistance and impact resistance, it is preferable that the thermoplastic resin is at least one of polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, polypropylene, cyclic polyolefin, polycarbonate and polyester.

In order to obtain the thermoplastic resin composition excellent particularly in transparency, it is preferable that a refractive index of at least one of the composite rubber and graft copolymer is substantially equal to a refractive index of the thermoplastic resin, in which "substantially equal" means that the difference in the refractive index between the both is not more than 0.02, preferably not more than 0.01, further preferably not more than 0.008.

The above-mentioned refractive index of the thermoplastic resin is the value referred to in, for example, Polymer Handbook, 3rd Edition (John Wiley & Sons, 1989). When the thermoplastic resin is a copolymer, as the refractive index of the copolymer, there is employed a

weighted average value based on the weight percentage of refractive indices of homopolymers of the monomers which constitute the copolymer.

A refractive index of the composite rubber or the graft copolymer is a value obtained by preparing a sheet-like sample and measuring its refractive index at normal temperature by using an Abbe's refractometer (3T available from Kabushiki Kaisha Atago).

When, as mentioned above, the refractive index of the thermoplastic resin is substantially equal to the refractive index of at least one of the composite rubber and graft copolymer, it is preferable that the thermoplastic resin is at least one of polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, polypropylene and cyclic polyolefin, from the point that transparency can be maintained and further that physical properties such as weather resistance and impact resistance are enhanced.

Adjustment of the refractive indices between the thermoplastic resin and at least one of the composite rubber and graft copolymer can be conducted by varying a weight ratio of the isobutylene polymer segment to the vinyl polymer segment at the time when preparing the composite rubber, or changing the kind and amount of the vinyl monomer used for preparing the vinyl polymer which constitutes the vinyl polymer segment. It is particularly preferable, from the viewpoint of enhancing transparency and impact resistance and lowering cost, that the refractive index is adjusted by using an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound as the vinyl monomer.

For example, combination of the isobutylene polymer segment with the vinyl polymer segment obtained by polymerizing an acrylic acid

ester is preferable for polymethyl methacrylate, and, for example, combination of the isobutylene polymer segment with the vinyl polymer segment obtained by polymerizing an aromatic alkenyl compound is preferable for polyvinyl chloride and cyclic polyolefin.

The thermoplastic resin composition of the present invention exhibits particularly excellent impact resistance with maintaining, for example, good transparency, weather resistance, thermal stability, etc., and therefore, can be suitably used for production of extrusion-molded or calender-molded articles such as sheet, film, plate, article having complicated profiles, etc. which are useful in the fields of packaging, building, civil engineering, automobiles, domestic electric appliances and other miscellaneous goods; articles obtained by blow molding such as bottles; injection-molded articles used for automobiles and electric appliances; and the like.

[EXAMPLE]

The thermoplastic resin composition of the present invention is then explained by referring to examples, but the present invention is not limited those examples.

Preparation Example 1

Sixty parts of Nisseki polybutene HV-3000 (available from Nippon Sekiyu Kagaku Kabushiki Kaisha; average molecular weight: 3,700) as the isobutylene polymer, 40 parts of n-butyl acrylate as the vinyl monomer, 1 part of allyl methacrylate as the graft-linking agent (B) and 0.5 part of 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) as the polymerization initiator were mixed, and the mixture was added to 200

for
refining

parts of water which contained 1.4 parts of sodium lauryl sulfate. After pre-dispersing at 30,000 rpm by a homomixer, the mixture was emulsified and dispersed at a pressure of 700 kg/cm² by a homogenizer. The obtained mixture was transferred into a separable flask equipped with a condenser, nitrogen gas feeding tube and stirrer, followed by heating at 70°C for five hours with stirring at 200 rpm in nitrogen gas stream to obtain a composite rubber latex. The conversion was 99 %.

A part of the obtained composite rubber latex was subjected to salting out, solidifying, separating, washing and then drying at 40°C for 15 hours to obtain a crumb of composite rubber (R-1). A gel content, content of the isobutylene polymer segment in the gel and refractive index of the obtained composite rubber (R-1) were determined in accordance with a method mentioned below. The results and average particle size are shown in Table 1.

Then the composite rubber (R-1) latex was collected so that the solid content of the composite rubber latex would be 70 parts, and then put in a separable flask equipped with a condenser, nitrogen gas feeding tube, dropping funnel and stirrer. Then to the flask were added 260 parts of water, 0.001 part of ferrous sulfate, 0.004 part of disodium ethylenediaminetetraacetate and 0.1 part of sodium formaldehyde sulfoxylate. The mixture was heated to 70°C with stirring at 200 rpm in nitrogen gas stream. Subsequently, 30 parts of methyl methacrylate as the vinyl monomer and 0.06 part of cumene hydroperoxide as the polymerization initiator were put in the dropping funnel, and added dropwise to the composite rubber latex mixture over two hours, followed by stirring at 70°C for one hour to obtain a graft copolymer. The conversion was 99 %.

The obtained graft copolymer latex was subjected to salting out, solidifying, separating, washing and then drying at 40°C for 15 hours to obtain a powder of graft copolymer (S-1). Graft efficiency and refractive index of the obtained graft copolymer (S-1) were determined in accordance with methods mentioned below. The results and average particle size are shown in Table 1.

[Composite rubber]

(Gel content)

Composite rubber was immersed in toluene for eight hours with stirring at room temperature, followed by centrifuging at 12,000 rpm for 60 minutes to measure a weight percentage of the toluene-insoluble portion, which was assumed to be a gel content (% by weight).

(Content of isobutylene polymer segment in gel)

FTIR spectrum of the gel in the composite rubber was measured with FTIR spectrometer (FTIR-8100 available from Shimadzu Corporation), and a ratio of an intensity at 1370 cm^{-1} (derived from isobutylene polymer) to an intensity at 1730 cm^{-1} (derived from n-butyl acrylate) was determined, and thus a weight percentage of the isobutylene polymer segment (content, % by weight) was calculated from the obtained ratio of intensity.

(Refractive index)

A sheet-like sample (0.5 mm thick) was prepared and its refractive index (no unit) was measured at normal temperature according to a known method with an Abbe's refractometer (3T available from Kabushiki Kaisha Atago).

[Graft copolymer]

(Graft efficiency)

A gel content of the graft copolymer was measured in the same manner as the gel content of the composite rubber, and an amount increased due to the graft polymerization was determined from the gel contents of the graft copolymer and composite rubber. Then a weight percentage ($\times 100$) of the increased gel content to an amount of the vinyl monomer used for the graft polymerization was calculated.

(Refractive index)

Measurement was made in the same manner as in the composite rubber.

Preparation Example 2

A composite rubber (R-2) was obtained in the same manner as in Preparation Example 1 except that as the isobutylene polymer, polyisobutylene having allyl group at its end(s) (a polymer having a viscosity average molecular weight of 10,400 and prepared by the process mentioned in JP-B-7-53768) was used instead of Nisseki polybutene HV-3000. Then a graft copolymer (S-2) was prepared from the composite rubber (R-2).

A gel content, content of isobutylene polymer segment in gel and refractive index of the composite rubber (R-2) and graft efficiency and refractive index of the graft copolymer (S-2) were evaluated in the same manner as in Preparation Example 1. The results and respective average particle sizes are shown in Table 1.

Preparation Example 3

Sixty parts of polyisobutylene having the silicon-containing group at its end(s) (a polymer having an average molecular weight of

10,000 and prepared by the process mentioned in JP-B-4-69659) as the isobutylene polymer, 40 parts of n-butyl acrylate as the vinyl monomer, 1 part of γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane as the graft-linking agent (A), 1 part of allyl methacrylate as the graft-linking agent (B) and 0.5 part of 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) as the polymerization initiator were mixed, and the mixture was added to 200 parts of water which contained 1.4 parts of sodium lauryl sulfate. After pre-dispersing at 30,000 rpm by a homomixer, the mixture was emulsified and dispersed at a pressure of 700 kg/cm² by a homogenizer. The obtained mixture was transferred into a separable flask equipped with a condenser, nitrogen gas feeding tube and stirrer, followed by adding a concentrated hydrochloric acid diluted to about 10 times with water with stirring at 200 rpm at room temperature in nitrogen gas stream to adjust pH of the system to about 2 and then stirring for 15 minutes. Then the temperature of the system was elevated to 70°C, followed by reacting for five hours with heating. After the reaction, an aqueous solution of sodium hydroxide was added to neutralize the system, and a composite rubber latex was obtained. The conversion was 99 %.

A part of the obtained composite rubber latex was subjected to salting out, solidifying, separating, washing and then drying at 40°C for 15 hours to obtain a crumb of composite rubber (R-3). A gel content, content of the isobutylene polymer segment in the gel and refractive index of the obtained composite rubber (R-3) were evaluated in the same manner as in Preparation Example 1. The results and average particle size are shown in Table 1.

Then the composite rubber (R-3) latex was collected so that the solid content of the composite rubber latex would be 70 parts, and

then put in a separable flask equipped with a condenser, nitrogen gas feeding tube, dropping funnel and stirrer. Then to the flask were added 260 parts of water, 0.001 part of ferrous sulfate, 0.004 part of disodium ethylenediaminetetraacetate and 0.1 part of sodium formaldehyde sulfoxylate. The mixture was heated to 70°C with stirring at 200 rpm in nitrogen gas stream. Subsequently, 30 parts of methyl methacrylate as the vinyl monomer and 0.06 part of cumene hydroperoxide as the polymerization initiator were put in the dropping funnel, and added dropwise to the composite rubber latex mixture over two hours, followed by stirring at 70°C for one hour to obtain a graft copolymer. The conversion was 99 %.

The obtained graft copolymer latex was subjected to salting out, solidifying, separating, washing and then drying at 40°C for 15 hours to obtain a powder of graft copolymer (S-3). Graft efficiency and refractive index of the obtained graft copolymer (S-3) were evaluated in the same manner as in Preparation Example 1. The results and average particle size are shown in Table 1.

Preparation Example 4

A composite rubber (R-4) was prepared in the same manner as in Preparation Example 3 except that an amount of γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane was changed from 1 part to 0.5 part and an amount of allyl methacrylate was changed from 1 part to 0.5 part, and then a graft copolymer (S-4) was prepared from the composite rubber (R-4).

A gel content, content of isobutylene polymer segment in gel and refractive index of the composite rubber (R-4) and graft efficiency

and refractive index of the graft copolymer (S-4) were evaluated in the same manner as in Preparation Example 1. The results and respective average particle sizes are shown in Table 1.

Preparation Example 5

A composite rubber (R-5) was prepared in the same manner as in Preparation Example 4 except that an amount of the polyisobutylene having a silicon-containing group at its end was changed from 60 parts to 80 parts and an amount of n-butyl acrylate was changed from 40 parts to 20 parts. Then a graft copolymer (S-5) was prepared from the obtained composite rubber (R-5).

A gel content, content of isobutylene polymer segment in gel and refractive index of the composite rubber (R-5) and graft efficiency and refractive index of the graft copolymer (S-5) were evaluated in the same manner as in Preparation Example 1. The results and respective average particle sizes are shown in Table 1.

Preparation Example 6

Seventy parts of polyisobutylene having the silicon-containing group at its end(s) and used in Preparation Example 3 as the isobutylene polymer, 30 parts of styrene as the vinyl monomer, 1 part of γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane as the graft-linking agent (A), 1 part of allyl methacrylate as the graft-linking agent (B) and 0.5 part of 2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile) as the polymerization initiator were mixed, and the mixture was added to 200 parts of water which contained 1.4 parts of sodium lauryl sulfate. After pre-dispersing at 30,000 rpm by a homomixer, the mixture was emulsified and dispersed

at a pressure of 700 kg/cm² by a homogenizer. The obtained mixture was transferred into a separable flask equipped with a condenser, nitrogen gas feeding tube and stirrer, followed by mixing with stirring at 200 rpm in nitrogen gas stream and then heating at 70°C for five hours to obtain a composite rubber latex. The conversion was 95 %.

A part of the obtained composite rubber latex was subjected to salting out, solidifying, separating, washing and then drying at 40°C for 15 hours to obtain a crumb of a composite rubber (R-6). A gel content, content of isobutylene polymer segment in gel and refractive index of the obtained composite rubber (R-6) were evaluated in the same manner as in Preparation Example 1. The results and average particle size are shown in Table 1.

The composite rubber (R-6) latex was collected so that the solid content in the composite rubber latex would be 70 parts, and then put in a separable flask equipped with a condenser, nitrogen gas feeding tube, dropping funnel and stirrer. Then to the flask were added 260 parts of water, 0.001 part of ferrous sulfate, 0.004 part of disodium ethylenediaminetetraacetate and 0.1 part of sodium formaldehyde sulfoxylate. The mixture was heated to 70°C with stirring at 200 rpm in nitrogen gas stream. Subsequently 16.5 parts of methyl methacrylate and 13.5 parts of styrene as the vinyl monomer and 0.06 part of cumene hydroperoxide as the polymerization initiator were put in the dropping funnel, and added dropwise to the composite rubber latex mixture over two hours, followed by stirring at 70°C for one hour to obtain a graft copolymer. The conversion was 98 %.

The obtained graft copolymer latex was subjected to salting out, solidifying, separating, washing and then drying at 40°C for 15

hours to obtain a powder of graft copolymer (S-6). Graft efficiency and refractive index of the obtained graft copolymer (S-6) were evaluated in the same manner as in Preparation Example 1. The results and average particle size are shown in Table 1.

Abbreviations in Table 1 indicate the followings.

HV-3000: Nisseki Polybutene HV-3000

Al-PIB: Polyisobutylene having allyl group at its end(s)

Si-PIB: Polyisobutylene having the silicon-containing
group at its end(s)

BA: n-Butyl acrylate

St: Styrene

TSMA: γ -Methacryloyloxypropyltrimethoxysilane

AlMA: Allyl methacrylate

MMA: Methyl methacrylate

Table 1

Composite rubber

Prep. Ex. No.	Component (part)			Characteristics					
	Isobutylene polymer	Vinyl monomer	Graft-linking agent (A)	Graft-linking agent (B)	Gel content (% by weight)	Content of isobutylene polymer segment, (%) by weight	Refractive index (-)	Average particle size (μ m)	Abbreviation
1	HV-3000 (60)	BA (40)	-	AlMA (1)	40	50	1.492	0.18	R-1
2	Al-PIB (60)	BA (40)	-	AlMA (1)	50	60	1.492	0.35	R-2
3	Si-PIB (60)	BA (40)	TSMA (1)	AlMA (1)	85	60	1.492	0.35	R-3
4	Si-PIB (60)	BA (40)	TSMA (0.5)	AlMA (0.5)	85	60	1.492	0.35	R-4
5	Si-PIB (80)	BA (20)	TSMA (0.5)	AlMA (0.5)	85	80	1.500	0.53	R-5
6	Si-PIB (70)	St (30)	TSMA (1)	AlMA (1)	90	70	1.533	0.44	R-6

- continued -

Example 1

Sixteen parts of the graft copolymer (S-1) was mixed to 84 parts of a methacrylic resin (Parapet G1000 available from Kabushiki Kaisha Kuraray, refractive index: 1.492, hereinafter referred to as PMMA) as the thermoplastic resin. The mixture was then extruded and kneaded at a temperature of 230°C with a biaxial extruder with a vent (32 mm, L/D = 25.5) to obtain pellets.

The obtained pellets were dried at 80°C for 15 hours and then subjected to injection molding at a temperature of 230°C to obtain a sample plate of 3 mm thick × 120 mm × 120 mm for evaluation of physical properties.

The haze and Gardener impact strength of the obtained sample plate were evaluated in the manner mentioned below. The results are shown in Table 2.

(Haze)

Haze (%) as an index for transparency was measured according to ASTM D1003.

(Gardener impact strength)

Gardener impact strength (kg·cm) as an index for impact resistance was measured at 23°C or 0°C according to ASTM D3029-GB.

Examples 2 to 5

Pellets were obtained in the same manner as in Example 1 except that an amount of PMMA and kind and amount of the graft copolymer were changed as shown in Table 1, and a sample plate was produced from the obtained pellets.

Haze and Gardener impact strength of the obtained sample

were measured in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Comparative Example 1

Pellets were obtained in the same manner as in Example 1 except that 16 parts of an acrylic impact modifier KANE ACE FM-21 (available from Kaneka Corporation, hereinafter referred to as FM-21) was used instead of 16 parts of the graft copolymer (S-1), and then a sample plate was produced from the obtained pellets.

Haze and Gardener impact strength of the obtained sample were measured in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Comparative Example 2

Pellets were obtained in the same manner as in Example 5 except that 9 parts of FM-21 was used instead of 9 parts of the graft copolymer (S-4), and then a sample plate was produced from the obtained pellets.

Haze and Gardener impact strength of the obtained sample were measured in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Comparative Example 3

Pellets were obtained in the same manner as in Example 1 except that the graft copolymer (S-1) was not used and that an amount of PMMA was changed from 84 parts to 100 parts, and then a sample plate was produced from the obtained pellets.

Haze and Gardener impact strength of the obtained sample were measured in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 2.

Table 2

Ex. No.	Components of thermoplastic resin composition (part)			Physical properties of sample		
	Thermoplastic resin (PMMA)	Graft copolymer	Impact modifier (FM-21)	Haze (%)	Gardener strength (kg·cm)	
					23°C	0°C
1	84	S-1 (16)	-	20	32	24
2	84	S-2 (16)	-	16	33	25
3	84	S-3 (16)	-	8	35	28
4	84	S-4 (16)	-	8	37	30
5	91	S-4 (9)	-	4	23	16
Com. Ex.						
1	84	-	16	(opaque)	22	10
2	91	-	9	(opaque)	12	6
3	100	-	-	0.8	< 5	< 5

From the results in Table 2, it can be seen that the samples obtained from the thermoplastic resin compositions of the present invention in Examples 1 to 5 are excellent in transparency and have large Gardener impact strengths and excellent impact resistances. Also it can be seen that as compared with the samples of Comparative Examples 1 to 3, the samples of Examples 1 to 5 have large Gardener impact strengths particularly at a low temperature (0°C).

Example 6

Ten parts of the graft copolymer (S-4) was admixed to a mixture of 100 parts of a vinyl chloride resin (S1008 available from Kaneka Corporation, refractive index: 1.540, hereinafter referred to as PVC) as the thermoplastic resin, 3 parts of dibutyltinmaleate and 0.5 part of stearic acid. The obtained mixture was then kneaded at 180°C for eight minutes with rolls, and then subjected to heat press molding at 190°C to obtain a 3 mm thick sheet.

The haze of the obtained sheet was measured in the same manner as in Example 1, and Izod impact strength and weather resistance were measured in the manner mentioned below. The results are shown in Table 3.

(Izod impact strength)

Izod impact strength ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$) as an index for impact resistance was measured by using a sample (sheet) with a V-shaped notch at 23°C according to ASTM D-256-56.

(Weather resistance)

After exposing the sheet in a sunshine weather-Ometer (available from Suga Shikenki Kabushiki Kaisha, 63°C, rain) for 500

[Document Name] ABSTRACT

[Abstract]

[Problem] There is provided a thermoplastic resin composition exhibiting good impact resistance with maintaining excellent transparency, weather resistance and thermal stability.

[Means to Solve] The thermoplastic resin composition comprises a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer;

the composite rubber comprising an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment which are entangled with each other so as not to be separated from each other, and the graft copolymer being prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer with the composite rubber, or

comprises a thermoplastic resin and at least one of a composite rubber and graft copolymer;

the composite rubber comprises an isobutylene polymer segment and vinyl polymer segment which are entangled with each other so as not to be separated from each other,

the isobutylene polymer comprising an isobutylene polymer having a reactive functional group on its molecular end and/or in its molecular chain and, if necessary, a crosslinking agent and/or graft-linking agent,

the vinyl polymer segment comprising a polymer obtained by polymerizing an acrylic acid ester and/or aromatic alkenyl compound and, if necessary, the crosslinking agent and/or graft-linking agent, and the graft copolymer being prepared by graft-polymerizing a vinyl monomer with the composite rubber.

[Selected Figure] None